

Synthese und Funktionalisierung von Fulleren C₆₀ und seinen Derivaten für die Anwendung in biologischen Systemen

Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
„Doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

vorgelegt von
Christina Schütze
aus Berlin

2013

1. Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil Uwe Ritter

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil Rainer Beckert

3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil Michael Köhler

Tag der Einreichung: 26.2.2013

Tag der öffentlichen Aussprache: 6.6.2013

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn apl. Prof. Dr. Uwe Ritter in der Zeit von September 2008 bis Februar 2013 am Institut für Chemie und Biotechnik der Technischen Universität Ilmenau angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Die Modifizierung von C₆₀ und seinen Derivaten mit polaren Seitenketten zur Verbesserung der Löslichkeit in polarem und vor allem wässrigem Medium ist für biologische und medizinische Anwendungen von entscheidender Bedeutung.

Obwohl Fullerenderivate bereits in zahlreichen biologischen Systemen Anwendung gefunden haben, sind ihre Wechselwirkungsmechanismen mit biologischen Strukturen nahezu unbekannt. Die Funktionalisierung von Fullerenverbindungen mit Fluoreszenzfarbstoffen sollte daher einen Beitrag zur Aufklärung dieser Mechanismen leisten können.

Zur Funktionalisierung wurden verschiedene Farbstoffe ausgewählt, die sich entweder von einer Fluorescein- oder einer Anilingrundstruktur ableiten. Die mit Amino- oder Isothiocyanatgruppen funktionalisierten Farbstoffe wurden mit Fulleren-carbonsäuren und -Carbonsäurechloriden sowie Fulleropyrrolidinen unter Bildung der Farbstoff-funktionalisierten C₆₀- und C₇₀-Verbindungen umgesetzt. In ersten Untersuchungen mit einer Modellmembran zeigten die verschiedenen Farbstofffullerene sehr unterschiedliches Verhalten und interessante Fluoreszenzeigenschaften.

Um die Anbindung von Farbstoffen zu ermöglichen, die nicht über Aminofunktionen verfügen, wurden verschiedene Synthesewege zur Einführung von Aminogruppen an der Fulleroberfläche untersucht. Diese reichen von der Umsetzung mit aminofunktionalisierten Diazomethanen bis zur Anbindung von Diaminoglykolen.

Mit der Funktionalisierung mit Diaminoglykolen wird die Hoffnung verbunden, Fullerenderivate synthetisieren zu können, die eine deutlich verbesserte Löslichkeit in polaren Medien oder sogar Wasser zeigen und zusätzlich durch Farbstoffe funktionalisiert werden können. Über diese Synthesemethode ließe sich eine Verbindungsklasse synthetisieren, die für biologische und medizinische Anwendungen enormes Potential besitzt.

Abstract

The modification of C₆₀ and its derivatives with polar side chains to improve the solubility in polar and aqueous medium is of significant importance for biological and medical applications.

Although fullerene derivatives have been used in numerous biological systems their interaction mechanism with these structures is almost unknown. The functionalization of fullerenes with fluorescent dyes should be able to contribute to the elucidation of these mechanisms.

For the functionalization reactions different dyes have been selected, which are derived from either a fluorescein or an aniline structure. These dyes functionalized with amino- or isothiocyanate groups have been reacted with fullerocarboxylic acids or acid chlorides as well as fulleropyrrolidines to form dye-functionalized C₆₀- and C₇₀-derivatives. In preliminary studies with a model membrane the dye-functionalized fullerene derivatives have shown unequal behavior and interesting fluorescence properties.

Allowing the attachment of dyes which have no amino functions available, various synthetic routes for the introduction of amino groups on the fullerene surface have been examined, ranging from the reaction of amino-functionalized diazomethanes to the attachment of glycol-diamines.

The functionalization of fullerenes with glycoldiamines is connected to the synthesis of fullerene derivatives which show a significantly improved solubility in polar media or even water and can also be functionalized with dyes. About this synthetic method a class of compounds could be synthesized which has enormous potential for biological and medical applications.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Fullerene.....	2
2.1	Struktur und Eigenschaften.....	2
2.2	Funktionalisierung von Fullerenen	5
2.2.1	Chemische Reaktivität	5
2.2.2	Nukleophile Additionen.....	9
2.2.3	[4+2]-Cycloadditionen.....	13
2.2.4	[3+2]-Cycloadditionen.....	14
2.2.5	[2+2]- und [2+1]-Cycloadditionen.....	22
2.2.6	Mehrfachadditionen	23
2.2.7	Die Chemie des C ₇₀ und der höheren Fullerene.....	28
2.3	Wasserlösliche Fullerene	31
2.4	Anwendungen des C ₆₀ und seiner Derivate	36
2.5	Aufgabenstellung: Funktionalisierung von Fullerenen mit Farbstoffen für biologische Anwendungen.....	39
3	Präparativer Teil.....	42
3.1	Funktionalisierung verschiedener Fullerencarbonsäuren und Carbonsäurederivate mit 5-Aminofluorescein.....	42
3.2	Synthese und Funktionalisierung der Fullerenbiscarbonsäure C ₆₀ -(PCBA) ₂	53
3.3	Funktionalisierung von C ₇₀	56
3.4	Umsetzung von C ₆₀ -PCBA und C ₆₀ -PCBCl mit 4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylphenylamin (Fast Violet B)	62
3.5	Farbstoffe mit Nitro- und Sulfonsäurefunktionen	65
3.6	Funktionalisierung von Fulleropyrrolidinen.....	70

3.7	Fullerenole als Ausgangsmaterialien	76
3.8	Die Einführung von Aminofunktionen an der C ₆₀ -Oberfläche.....	78
3.9	Umsetzung von C ₆₀ und verschiedener C ₆₀ -Derivate mit Diaminoglykol.....	83
3.10	Anwendungen der Farbstoff-funktionalisierten Fullerene in biologisch- medizinischen Untersuchungen und der Photovoltaik	92
3.11	Zusammenfassung und Ausblick	101
4	Experimenteller Teil.....	106
4.1	Allgemeine Angaben	106
4.1.1	Analytische Methoden	106
4.1.2	Chromatographische Verfahren	107
4.1.3	Präparative Verfahren	107
4.1.4	Reinigung der Lösungsmittel und Reagenzien	108
4.2	Synthesen.....	109
4.2.1	Ausgangsmaterialien.....	109
4.2.2	1-[3-(N-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl-C ₆₁	109
4.2.3	Bis[1-(3-carboxypropyl)-1-phenyl]-C ₆₂	111
4.2.4	Bis{1-[3-(N-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl}-C ₆₂	112
4.2.5	1-(3-Carboxypropyl)-1-phenyl-C ₇₁	113
4.2.6	[1-(3-Carboxypropyl)-1-phenyl]-{[1-(3-methoxycarbonyl)propyl]-1- phenyl}-C ₇₂	114
4.2.7	1-[3-(N-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl-C ₇₁	115
4.2.8	{1-[3-(N-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl}-{[1-(3- methoxycarbonyl)-propyl]-1-phenyl}-C ₇₂	116
4.2.9	1-[3-(4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylphenylamino)propyl]-1- phenyl-C ₆₁	118
4.2.10	1-[3-(4-Nitrophenyl)-1-amino)propyl]-1-phenyl-C ₆₁	120

4.2.11	1-{3-[<i>N</i> -(2,4-Dinitrophenyl)-1,4-phenylendiamino]propyl}-1-phenyl- C ₆₁	121
4.2.12	<i>N</i> -Fluorescein-5-isothiocyanat-pyrrolidin-C ₆₀	122
4.2.13	<i>N</i> -Rhodamin-B-isothiocyanat-pyrrolidin-C ₆₀	123
4.2.14	1,3-Bis[(<i>tert</i> -butoxycarbonyl)amino]propyl-2-(<i>p</i> -tosylhydrazon)	124
5	Abkürzungen	126
6	Literaturverzeichnis	129

1 Einleitung

Das Leben auf der Erde ist ohne Verbindungen, denen ein Kohlenstoffgerüst zugrunde liegt, nicht vorstellbar. Die gesamte organische Materie ist aus Kohlenwasserstoffmolekülen mit stabilen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufgebaut. Während des letzten Jahrhunderts wurde durch intensive chemische und biochemische Forschung die Klasse der organischen Verbindungen, der Biomoleküle und Biopolymere um eine Vielzahl synthetischer Moleküle und Polymere, deren Struktur ebenfalls auf der Bildung stabiler C-C-Bindungen beruht, erweitert.

Die bemerkenswerte Stabilität von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist seit mehr als hundert Jahren bekannt. Trotzdem stellten bis vor dreißig Jahren Diamant und Graphit die einzigen strukturell gut charakterisierten Kohlenstoffmodifikationen dar, die in makroskopischen Mengen verfügbar waren ^[1]. Ihre technische Bedeutung ist bis heute enorm ^[2,3,4,5,6].

Mit der Entdeckung der Klasse der Fullerene ^[7], der dritten allotropen Form des Kohlenstoffs, und der Möglichkeit ihrer Darstellung in makroskopischen Mengen ^[8,9] ist die Kohlenstoffchemie erneut in den Fokus der anorganisch- und vor allem organisch-chemischen Forschung gerückt. Diese Substanzklasse eröffnete aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften völlig neue Perspektiven für technologische Entwicklungen auf den Gebieten der Materialwissenschaften, Elektrotechnik, Optik, Biotechnologie und Medizin.

Zur Entwicklung der Nanotechnologie und der Nanowissenschaften, die heute viel beachtete Forschungsgebiete darstellen, hat die Entdeckung der Fullerene und weiterer molekularer und polymerer Formen des Kohlenstoffs beigetragen. Neben den Fullerenen als dreidimensionale Verbindungen sind heutzutage zahlreiche nanostrukturierte Materialien bekannt. Diese reichen von organischen, dünnen Filmen und Schichten sowie Graphen über Biopolymere, Nanodrähte, anorganische Nanoröhren und Kohlenstoffnanoröhren bis zu dreidimensionalen Materialien wie Nanopartikeln und Dendrimeren ^[10].

In den letzten Jahrzehnten verlagerte sich das synthetische Interesse von der Darstellung zur Funktionalisierung der entsprechenden Nanomaterialien, um eine bessere Anpassung der Systeme an technische Anforderungen und die Erschließung neuer Anwendungen zu ermöglichen ^[11].

2 Fullerene

2.1 Struktur und Eigenschaften

Elementarer Kohlenstoff als Ausgangsmaterial spielte in der Synthesechemie lange Zeit eine eher untergeordnete Rolle. Mit der Entdeckung der Fullerene 1985^[7] und der Entwicklung unterschiedlicher Verfahren zur Darstellung in makroskopischen Größenordnungen um 1990 änderte sich dies schlagartig^[8]. Im Gegensatz zu Diamant und Graphit, die ausgedehnte Festkörperstrukturen besitzen, besteht die dritte Modifikation des Kohlenstoffs aus sphärischen Molekülen. Als Folge dieses strukturellen Unterschieds zeigen Fullerene gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, eine unerlässliche Voraussetzung für eine breite Verwendung in der chemischen Synthese und für verschiedene technologische Anwendungen.

Die Grundstruktur der Fullerene wird aus kondensierten Fünf- und Sechsringen aufgebaut. Nach dem Satz von Euler enthält jedes Fulleren $2(10 + M)$ Kohlenstoffatome, was exakt 12 Fünf- und M Sechsringen entspricht, Bedingung für die Bildung einer geschlossenen, dreidimensionalen Struktur. Die Fünfringe sind für die Krümmung der Strukturen verantwortlich^[12,13].

Der bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das sogenannte Buckminsterfulleren C_{60} . Es ist das kleinste stabile und am häufigsten vorkommende Fulleren. Das nächst höhere Homologe ist das C_{70} , gefolgt von den höheren Fullerenen C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} usw. (Abbildung 1).

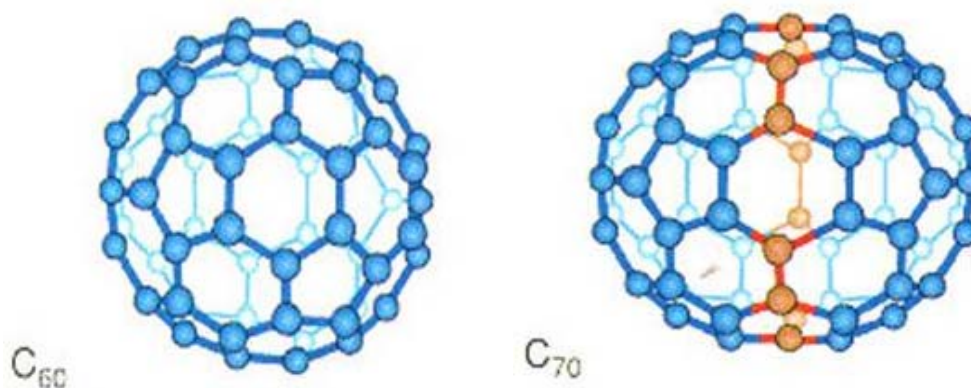


Abbildung 1: Strukturen der Fullerene C_{60} und C_{70} .

C_{60} ist das Molekül mit der höchsten Symmetrie aller bekannten Verbindungen. Es besitzt I_h -Symmetrie und die räumliche Struktur eines Fußballs^[14,15,16,17]. Bereits 1970, 15 Jahre vor seiner Entdeckung, wurde diese Struktur von Osawa vorhergesagt^[18,19]. Die Struktur wird zusätzlich zu den 12 Fünf- aus 20 Sechsringen aufgebaut, die π -Elektronen sind über das gesamte Molekül delokalisiert. Die Struktur weist zwei besondere Merkmale auf:

- 1) alle Fünfringe sind voneinander durch Sechsringe getrennt, sodass die Struktur keine miteinander verbundenen Fünfringe aufweist und
- 2) es existieren zwei Arten von Bindungen.

Die Bindungen, welche zwei Sechsringe ([6,6]-Bindungen) miteinander verbinden, sind mit 1,38 Å deutlich kürzer, als die Bindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechseck ([5,6]-Bindungen), die eine Bindungslänge von durchschnittlich 1,45 Å aufweisen. Dies deutet auf einen erhöhten Doppelbindungscharakter der [6,6]- und größeren Einfachbindungsanteil der [5,6]-Bindungen hin. In der energetisch günstigsten Struktur sind in den Fünfringen keine Doppelbindungen angeordnet. Die Sechsringe im C_{60} besitzen daher Cyclohexatrien-, die Fünfringe [5]Radialencharakter^[16,20]. Die unterschiedliche Bindungsverteilung hat grundlegende Auswirkungen auf die Reaktivität und das chemische Reaktionsverhalten des C_{60} .

Der Grundstein für eine umfangreiche Fullerenforschung wurde 1990 von Krätschmer und Huffman gelegt. Durch Verdampfen von Graphit mittels Widerstandsheizung waren sie in der Lage, Fullerene in größeren Mengen herzustellen^[8]. Heute sind zahlreiche weitere Herstellungsverfahren bekannt. Sie reichen von Graphitverdampfung mittels Lichtbogen^[21], über Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien^[22] bis zur Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen^[23]. Der bei diesen Verfahren als Rohprodukt anfallende Ruß enthält neben der Fullerenfraktion weitere Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. Nanoröhren^[24,25]. Durch Sublimation^[26] oder Extraktion^[8,27,28] kann die Fullerenfraktion von den Begleitprodukten abgetrennt werden. Zur Trennung der verschiedenen Fullerene haben sich chromatographische Methoden bewährt^[27,29,30,31].

Fullerene zeigen eine Vielzahl an interessanten physikalischen, elektrochemischen und optischen Eigenschaften^[32]. Beim C_{60} reichen diese von Supraleitung^[33,34], über Ferromagnetismus^[35] bis zu nichtlinearen optischen Eigenschaften^[36,37]. C_{60} kann in Lösung bis zu sechs Elektronen reversibel aufnehmen^[38,39]. Zusammen mit seiner leichten Anregbarkeit macht diese Eigenschaft es zu einer guten Komponente in Donor-Akzeptor-Systemen, in denen

lichtinduzierte Elektronen- und/oder Energieübertragung stattfindet. In diesen Systemen kann häufig eine langlebige Ladungstrennung erzeugt werden, die für Energieumwandlungsprozesse genutzt werden kann. Fullerene haben daher in den letzten Jahren große Bedeutung für elektronische und optische Bauteile, in der Energiespeicherung und Photovoltaik erlangt ^[32,40,41,42,43,44]. Die Eigenschaft des C₆₀, als Radikalfänger zu reagieren und bei Bestrahlung Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, hat es für zahlreiche biologische und medizinische Anwendung interessant gemacht. C₆₀ und seine Derivate zeigen hohe biologische Aktivität im Bereich der DNA-Spaltung, bei der Hemmung der HIV-Protease, auf dem Gebiet der Neuroprotektion und der Apoptose, sodass sie vielversprechende Therapeutika in der Tumor- und AIDS-Forschung sowie Ausgangsmaterialien für neue Pharmazeutika darstellen ^[45,46,47,48]. Einer breiten biologischen und medizinischen Anwendung steht bisher allerdings die geringe Löslichkeit der Fullerene in polaren Lösungsmitteln und physiologischem Medium entgegen. Während C₆₀ in aromatischen Lösungsmitteln und CS₂ eine gute Löslichkeit zeigt, ist es in polaren Medien wie Aceton, THF, Methanol und vor allem Wasser unlöslich ^[32]. Die Forschung hat sich daher in den letzten Jahrzehnten vor allem auf die Funktionalisierung der Fullerene mit polaren Gruppen konzentriert, um eine bessere Anpassung an biologische und medizinische Systeme zu erreichen und in erster Linie die Löslichkeit in polaren Medien und Wasser zu erhöhen ^[11,49,50,51,52,53,54].

2.2 Funktionalisierung von Fullerenen

2.2.1 Chemische Reaktivität

C₆₀ zeigt eine sehr vielfältige Chemie. Sie umfasst eine Vielzahl an chemischen Reaktionen, wie nukleophile, elektrophile, radikalische und Cycloadditionen, Dimerisierungs- und Polymerisationsreaktionen, Hydrierungen, Halogenierungen, sowie die Bildung von Übergangsmetall-Komplexen, Hetero- und endohedralen Fullerenen^[11].

Seit ihrer Entdeckung wurde darüber diskutiert, ob Fullerene zu den aromatischen Verbindungen zählen. Aufgrund ihrer Struktur, die als dreidimensionale Analoga aromatischer Verbindungen angesehen wurden, der Delokalisation ihres konjugierten π -Systems, einer gewissen Resonanzstabilisierung des C₆₀ und magnetischen Kriterien, wie das Auftreten von Ringströmen, kann man die Fullerene als bedingt, aber nicht eindeutig aromatisch ansehen^[55,56,57,58,59]. Ihr chemisches Reaktionsverhalten unterscheidet sich deutlich von dem aromatischer Verbindungen, einerseits aufgrund des Fehlens von Wasserstoffatomen an der Oberfläche, sodass die für Aromaten typischen Substitutionsreaktionen unter Rückbildung des delokalisierten π -Systems ausgeschlossen sind. Die chemische Reaktivität der Fullerene wird vor allem von der unterschiedlichen Elektronenverteilung in den Bindungen und dem damit verbundenen Auftreten zweier Bindungstypen bestimmt, den kürzeren [6,6]-Bindungen mit höherem Doppelbindungscharakter und den längeren [5,6]-Bindungen mit größerem Einfachbindungscharakter. Die Reaktivität des C₆₀ und der höheren Homologen entspricht daher nicht der eines „Superaromaten“, sondern der eines lokalisierten, elektronenarmen Olefins^[20,55,60]. Den bevorzugten Reaktionstyp stellen Additionsreaktionen dar. Triebkraft für die Additionen ist der Spannungsabbau im Gerüst. Die hochgradig pyramidalen sp²-Kohlenstoffatome erzeugen im kugelförmigen C₆₀-Molekül eine hohe Spannungsenergie. Diese führt zu der thermodynamischen Instabilität des C₆₀ und damit zu einer erhöhten Reaktivität verglichen mit Graphit. Reaktionen, die zu gesättigten, tetraedrisch hybridisierten und nahezu spannungsfreien sp³-Kohlenstoffatomen führen, werden daher vom Molekül bevorzugt eingegangen. Die meisten Additionsreaktionen am C₆₀ sind in der Folge exotherm. Bei Mehrfachadditionen ist die Exothermie der folgenden Additionen von der Größe und der Anzahl der bereits vorhandenen Substituenten abhängig und nimmt ab einem bestimmten Additionsgrad wieder ab. Da bei einem hohen Additionsgrad aufgrund von sterischer Abstoßung oder der Bildung planarer Cyclohexanringe neue Spannungen auftreten können, sind solche Produkte entweder instabil

und reagieren unter Eliminierung weiter oder werden gar nicht erst gebildet. Das Zusammenspiel aller auf das Fulleren einwirkender Spannungen bestimmt also die Anzahl energetisch günstiger Additionen und damit die Produktzusammensetzung ^[56,61].

Additionsreaktionen finden aufgrund der hohen Elektronendichte bevorzugt an der [6,6]-Doppelbindung statt. Anbindung an [5,6]-Bindungen tritt nur als Umlagerung nach einem [6,6]-Angriff auf. Die Regiochemie wird bei der Addition an die [6,6]-Doppelbindung durch die Minimierung oder Vermeidung von [5,6]-Doppelbindungen im Fullerenengerüst bestimmt. Das bevorzugte Additionsmuster ist die 1,2-Addition, da auf diesem Wege ungünstige [5,6]-Doppelbindungen vermieden werden. Da bei diesem Additionsmuster die Substituenten allerdings an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind, können bei größeren und sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten ekliptische Wechselwirkungen auftreten. Um diese Wechselwirkungen zu vermeiden, wird von größeren Substituenten häufig die 1,4-Addition bevorzugt. Allerdings geht dieses Additionsmuster mit der Einführung von [5,6]-Doppelbindungen im Molekül einher (Abbildung 2). In ausgewählten Fällen lässt sich auch ein 1,6-Additionsmuster beobachten ^[61,62,63].

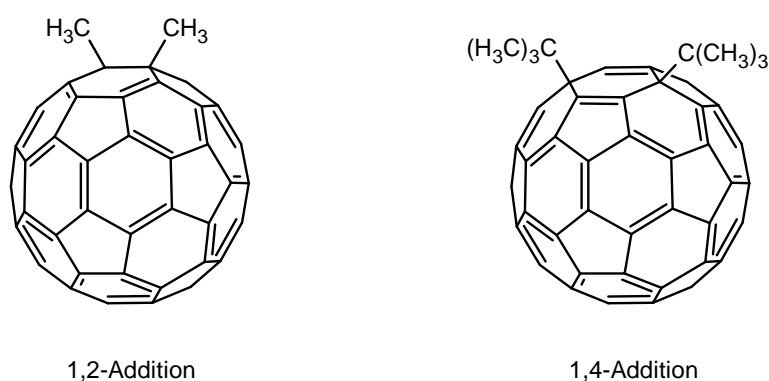


Abbildung 2: Beispiele für die 1,2- und 1,4-Addition am C₆₀.

Die Monoadditionsprodukte lassen sich trotz unterschiedlicher Additionsmechanismen in wenige große Klassen einordnen, je nach erhaltener Struktur. Auf der Grundlage der Geometrie des Moleküls, das sich aus der Anbindung an die [6,6]-Doppelbindung ergibt, unterscheidet man folgende Verbindungsklassen ^[64] (Abbildung 3):

- 1) offene Strukturen, z. B. Dihydrofullerene
- 2) Dreiringstrukturen, z. B. Methanofullerene, Fulleroide
- 3) Vierringstrukturen, z. B. aus Reaktionen mit Alkinen
- 4) Fünfringstrukturen, z. B. Fulleropyrrolidine
- 5) Diels-Alder-Cycloadditionsprodukte

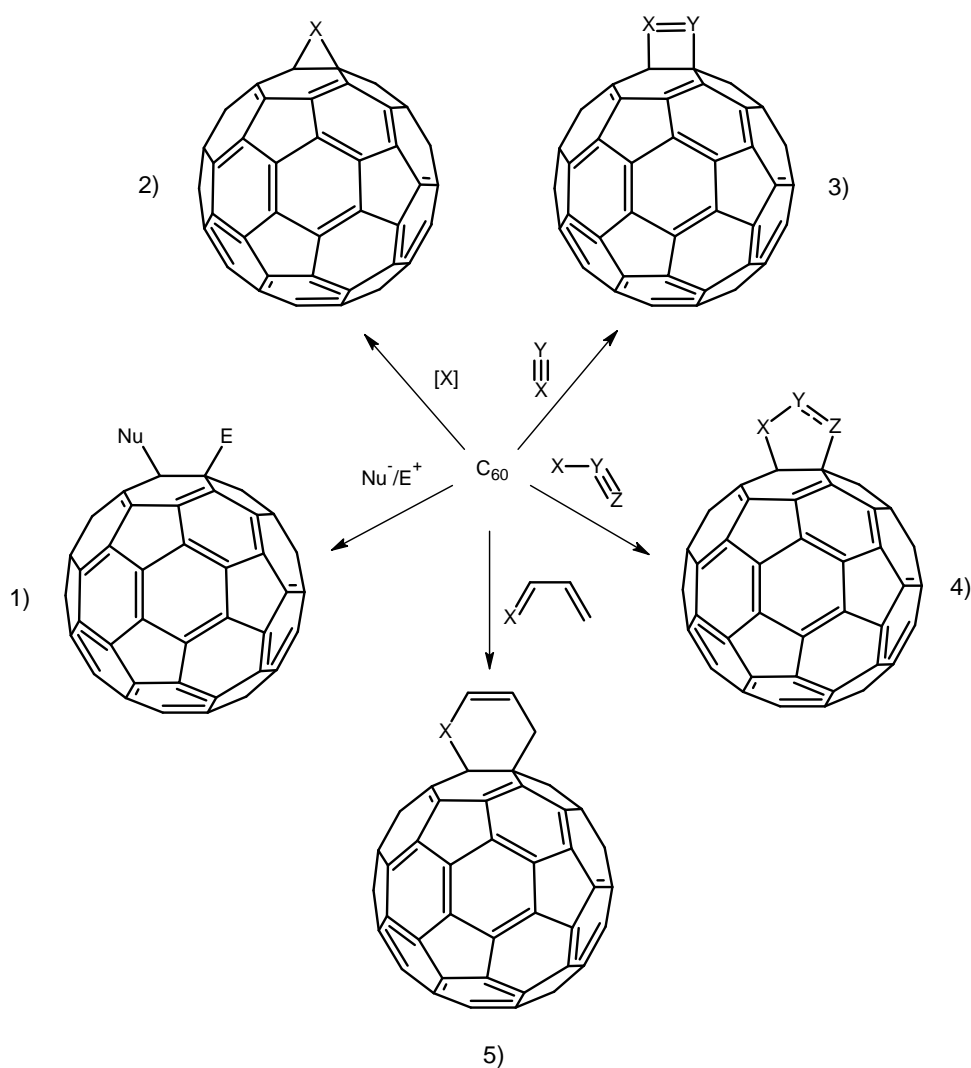


Abbildung 3: Additionsreaktionen am C_{60} .

Obwohl Additionsreaktionen den Großteil der Fullerenfunktionalisierungen ausmachen, waren die ersten Reaktionen, die am C_{60} durchgeführt wurden, Reduktionsreaktionen. C_{60} ist aufgrund des hohen s-Anteils der π -Orbitale, der durch die pyramidale Anordnung und die daraus resultierende Abstoßung der Valenzelektronenpaare zustande kommt, ein vergleichsweise elektronegatives Molekül, das sich leicht reduzieren und schwer oxidieren lässt. Experimentell ist es leicht über Ein-Elektronen-Reduktionen reversibel bis zum Hexaanion reduzierbar. In der Theorie lässt sich diese Eigenschaft aus dem MO-Diagramm ableiten, welches tiefliegende, dreifach entartete LUMOs und fünffach entartete HOMOs zeigt. Auch bei einigen Reduktionsreaktionen ist der Spannungsabbau eine entscheidende Triebkraft der Reaktion, da zahlreiche Carbanionen pyramidale Anordnungen bevorzugen^[61].

Die Redoxeigenschaften des C_{60} werden in seinen Derivaten zum Großteil beibehalten. Die Reduktionspotentiale der Derivate sind, mit wenigen Ausnahmen, leicht zu negativeren Werten verschoben^[65,66,67]. Aus der Beibehaltung der Akzeptoreigenschaften des C_{60} ergeben sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten der Derivate in Donor-Akzeptor-Systemen^[40-43].

Die Absorptionsspektren der C_{60} -Derivate entsprechen in der UV-Region denen des C_{60} ^[65,67]. Im sichtbaren Bereich zeichnen sich die 1,2-Additionsprodukte durch das Auftreten neuer starker Banden bei $\lambda(\text{abs.}) = 430$ und 492 nm sowie zahlreicher schwacher Absorptionen im Bereich zwischen $\lambda(\text{abs.}) = 650$ und 700 nm aus. Die Bande bei $\lambda(\text{abs.}) = 430$ nm ist dabei für sämtliche 1,2-Additionsprodukte charakteristisch^[68]. Die Spektren der 1,6-Additionsprodukte ähneln aufgrund der dem C_{60} entsprechenden Elektronenverteilung den Spektren des C_{60} (Abbildung 4). Dies lässt sich auch an der Farbe der Verbindungen in Lösung beobachten. Während die 1,6-Verbindungen wie C_{60} in Lösung eine lila Farbe aufweisen, zeigen die 1,2-Derivate braune bis rote Färbungen^[31].

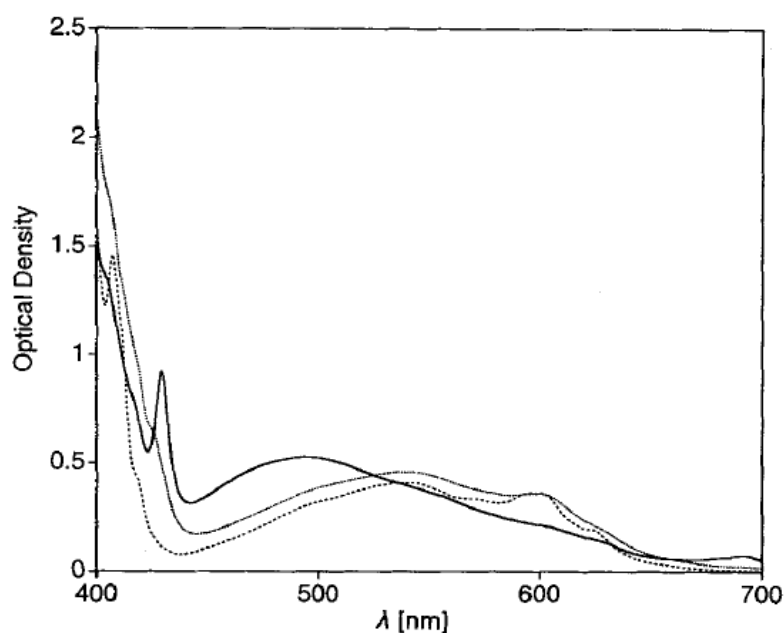


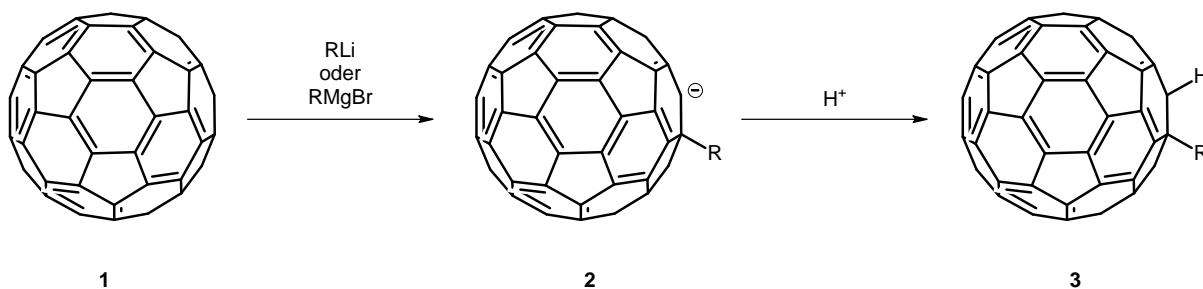
Abbildung 4: Absorptionsspektren der Isomerenmischung der (Ethoxycarbonyl)methylenverbrückten Fullerene **19 - 21** (Abbildung 13) in Toluol im Verhältnis 1 : 1 : 3 (···), des reinen Isomers **19** (—) und von C₆₀ (---) ^[31].

2.2.2 Nukleophile Additionen

Aufgrund ihres elektronegativen Charakters gehen Fullerene zahlreiche nukleophile Additionen mit einer großen Anzahl verschiedener Nukleophile ein, darunter Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoffnukleophile. Zunächst wird dabei das Intermediat $\text{Nu}_n\text{C}_{60}^{n-}$ gebildet, das dann auf unterschiedlichen Reaktionswegen weiterreagieren kann. Durch Umsetzung mit Elektrophilen E^+ , wie H^+ oder Carbokationen, oder neutralen Elektrophilen EX, z. B. Alkylhalogeniden, entstehen Verbindungen des Typs $\text{C}_{60}\text{E}_n\text{Nu}_n$. Besitzt das Nukleophil weiterhin eine gute Abgangsgruppe, sind auch intramolekulare Additionsreaktionen mit Ringschlüssen, z. B. unter Bildung von Methanofullerenen, möglich. Durch Oxidation des $\text{Nu}_n\text{C}_{60}^{n-}$ werden Verbindungen des Typs C_{60}Nu_n gebildet ^[61].

C₆₀ reagiert mit einer Vielzahl verschiedener Kohlenstoffnukleophile. Die Umsetzung mit Grignard- oder Organolithiumverbindungen ist eine vielseitige Methode, um Alkyl-, Aryl- oder Alkynylgruppen in das C₆₀ einzuführen. Als primäre Intermediate werden bei diesen Reaktionen zunächst in einem schnellen Reaktionsschritt Anionen des Typs $\text{R}_n\text{C}_{60}^{n-}$ **2** gebildet,

die über Protonierung oder Alkylierungen, z. B. Methylierung mit MeI, in die entsprechenden 1,2-Dihydrofullerene $C_{60}H_nR_n$ **3** oder $C_{60}Me_nR_n$ überführt werden (Abbildung 5). Bei sterisch sehr anspruchsvollen Alkylsubstituenten R kann auch anstelle der 1,2- die 1,4-Addition auftreten. Werden die gebildeten Anionen $R_nC_{60}^{n-}$ **2** nicht mit einem Elektrophil umgesetzt, entstehen die entsprechenden Metallsalze $C_{60}R_nM_n$ [69,70].



R = Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl

Abbildung 5: Nukleophile Addition am C_{60} mit Grignard- oder Organolithiumverbindungen.

Die Sättigung einer Doppelbindung in den Dihydrofullerenen verursacht eine Negativverschiebung ($\sim 100 - 150$ mV) der ersten drei Reduktionspotentiale der Derivate gegenüber dem C_{60} . Die Kompensation dieser Verschiebung und die Erhöhung der Elektronenaffinität der C_{60} -Derivate gelingt über die Einführung eines elektronenziehenden Substituenten. Kohlenstoffnukleophile, wie das elektronenziehende Cyanid CN^- , eignen sich dazu. Cyanide können durch die Umsetzung mit NaCN in aromatischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur in das C_{60} eingeführt werden. Das als Intermediat gebildete Natriumsalz $C_{60}(CN)Na$ **4** kann anschließend mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt werden (Abbildung 6).

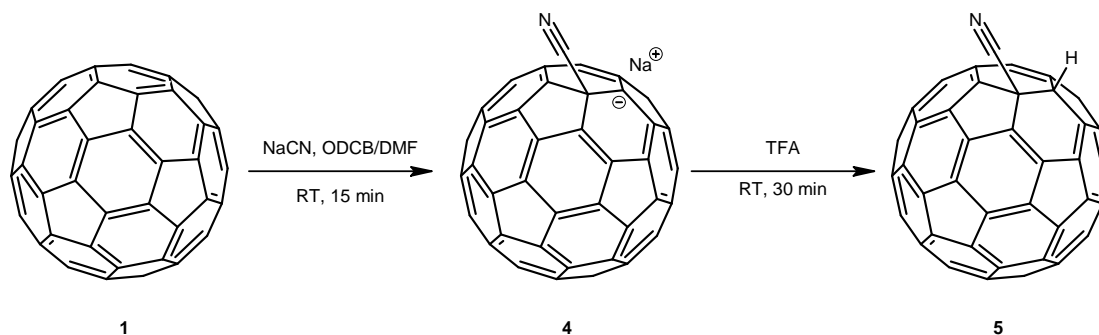


Abbildung 6: Nukleophile Addition mit Cyaniden.

Erstaunlicherweise führt die Umsetzung mit Cyaniden ausschließlich zu den Monoadditionsprodukten. Bei nukleophilen Additionen mit reaktiven Nukleophilen werden in den meisten Fällen komplexe Produktmischungen aufgrund von Mehrfachadditionen erhalten. Die Aufnahme einer Cyanogruppe erhöht die Elektronenaffinität der Derivate in dem Maße, dass die Verbindungen fast so gute oder bessere Elektronenakzeptoren als das C_{60} selbst sind ^[71].

Ein Beispiel für eine nukleophile Addition mit intramolekularem Ringschluss stellt die sogenannte Bingel-Reaktion dar. C_{60} und C_{70} werden dabei in toluolischer Lösung mit α -halogenierten CH-aciden Diestern oder Ketonen in Gegenwart einer Base umgesetzt. Das Kohlenstoffnukleophil wird dabei *in situ* durch Deprotonierung der α -halogenierten Verbindung erzeugt. Da das Nukleophil mit dem Halogenatom eine gute Abgangsgruppe enthält, wird das intermediär gebildete Fullerenanion **6** über eine intramolekulare nukleophile Substitution S_Ni unter Bildung eines Cyclopropanierungsprodukts **7** stabilisiert (Abbildung 7). Inzwischen sind zahlreiche Varianten der Bingel-Reaktion mit verschiedenen α -halogenierten Substraten bekannt ^[72,11].

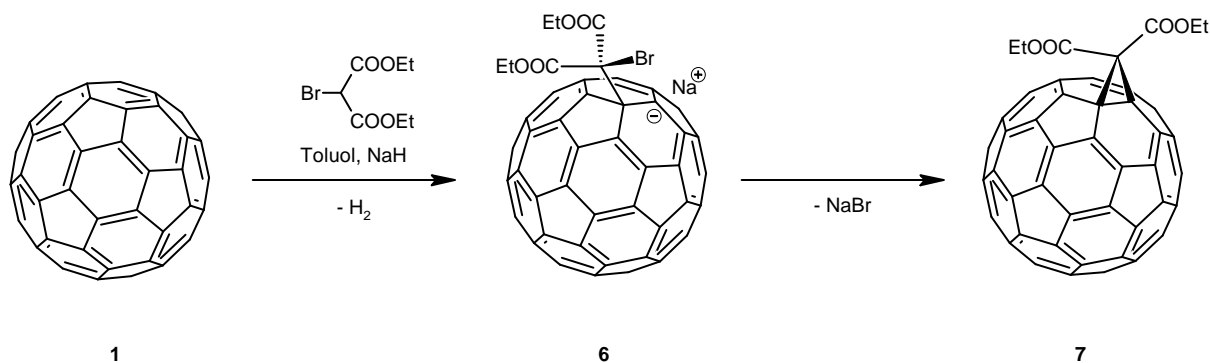


Abbildung 7: Bingel-Reaktion mit Brommalonsäure-diethylester.

Primäre und sekundäre aliphatische Amine eignen sich aufgrund ihrer hohen Nukleophilie als Stickstoffnukleophile für Additionen am C_{60} . Die Umsetzung erfolgt direkt im Amin als Lösungsmittel oder in Lösung ^[70]. Der erste Reaktionsschritt ist eine Elektronenübertragung vom Amin **8** auf das C_{60} **1** unter Bildung eines Radikalanions **9**, gefolgt von Radikalkombination und Zwitterionenbildung **10**. Die Bildung der anionischen C_{60} -Spezies lässt sich durch einen Farbumschlag der Lösung nach grün beobachten. Durch Protonenübertragung vom Amin auf das C_{60} -Anion oder durch Oxidation wird die Reaktionssequenz abgeschlossen (Abbildung 8) ^[73].

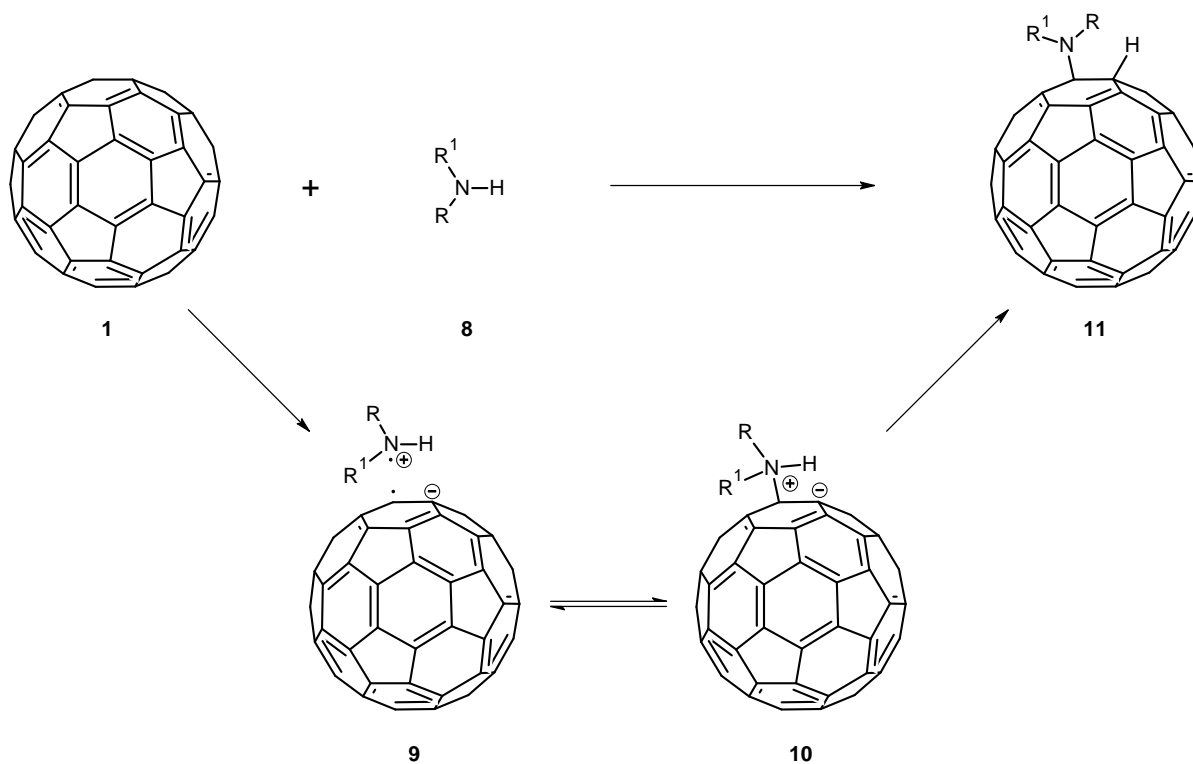


Abbildung 8: Umsetzung des C₆₀ mit Aminen.

Die Hydroaminoprodukte **11** werden allerdings nur bei Ausschluss von Sauerstoff erhalten. Bei Anwesenheit von Sauerstoff entstehen stattdessen dehydrogenierte Di- und Polyaddukte^[74,75]. Bei Verwendung von tertiären Aminen, wie DBU, kann das Zwitterion isoliert werden, da aufgrund der fehlenden Wasserstoffatome an der Base keine Protonenübertragung stattfinden kann^[35,73]. Reaktionen mit primären und sekundären Aminen ergeben wegen der Leichtigkeit der Reaktion häufig komplexe Produktmischungen, definierte Produkte konnten nur in sehr seltenen Fällen isoliert werden^[61].

Bei Umsetzungen mit sekundären Diaminen werden statt der Hydroaminoprodukte **11** dehydrogenierte 1,2-Diaminocycloadditionsprodukte und Polyaddukte erhalten. Die von den Diaminen nach der nukleophilen Addition eingeführten Wasserstoffatome werden in diesen Reaktionen oxidativ entfernt. Der nukleophile Angriff in Reaktionen mit sekundären Diaminen erfolgt ausschließlich [6,6]-selektiv^[74,75,76,77].

Eine Verbindungskategorie, die über nukleophile Addition von Sauerstoffnukleophilen hergestellt wird, ist die Gruppe der Fullerenole. Zu ihrer Darstellung wird C₆₀ in aromatischen Lösungsmitteln mit wässriger Natron- oder Kalilauge in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umgesetzt^[78,79]. Bei dieser Umsetzung werden Produkte mit 24 – 26 Hydroxygruppen erhalten. Unter Sauerstoffabschluss läuft die Addition der Hydroxygruppen sehr

langsam ab, bei Anwesenheit von Sauerstoff dagegen in Minuten. Luftsauerstoff ist daher zwingend erforderlich. Mechanistisch wird bei dieser Reaktion davon ausgegangen, dass, analog der Aminanlagerung, radikalische Reaktionsanteile bei der Bildung von Fullerenolen eine Rolle spielen. Die auf diesem Wege hergestellten Verbindungen sind vollständig in Wasser löslich, da es sich wahrscheinlich zu einem gewissen Teil um Natrium- und Kaliumsalze handelt ^[79]. Die genaue Zusammensetzung der Fullerenole ist allerdings weiterhin unbekannt und seit vielen Jahren Gegenstand der Diskussion. Spektroskopische Untersuchungen und theoretische Berechnungen belegen, dass neben den Hydroxygruppen auch Epoxy- und Carbonylgruppen an der Fullerenoberfläche gebunden sind ^[80,81,82,83]. In den letzten Jahren sind Fullerenolsynthesen entwickelt worden, die die Bildung von definierten Produkten erlauben. Bei abnehmender Anzahl an Hydroxygruppen nimmt allerdings auch die Wasserlöslichkeit ab, sodass Fullerenole mit kleinen Hydroxylgehalten wasserunlöslich oder sehr schlecht wasserlöslich sind ^[84,85,86,87,88].

Analog der Addition der Hydroxygruppen ist die Anbindung von Alkoxiden möglich. Allerdings ergeben diese Reaktionen für gewöhnlich komplexe Produktmischungen ^[89,90,91]. Definierte Produkte können analog den Fullerenolen über nukleophile Substitution an halogenierten Fullerenen erhalten werden ^[92].

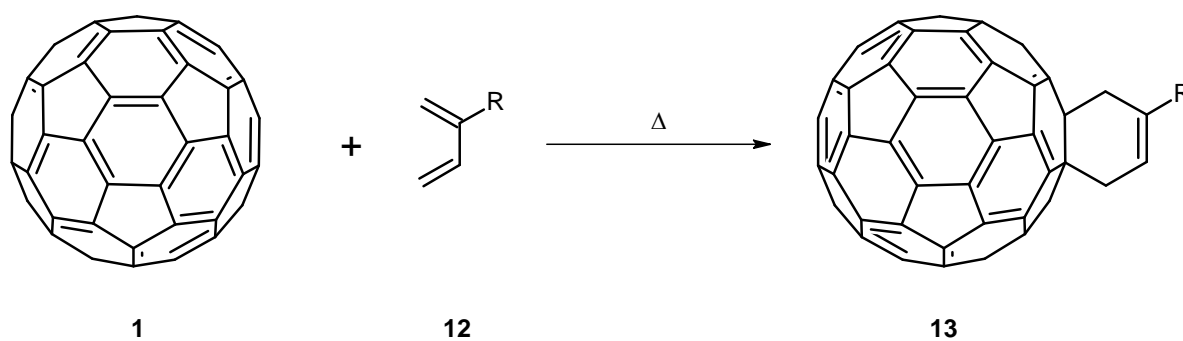
Neben den beschriebenen nukleophilen Additionen sind auch Umsetzungen des C₆₀ mit Phosphor-, Silizium- und Germaniumnukleophilen bekannt ^[11].

2.2.3 [4+2]-Cycloadditionen

Cycloadditionsreaktionen stellen eine der zuverlässigsten und vielseitigsten Methoden zur Funktionalisierung von C₆₀ dar. Zahlreiche thermische und auch photochemische Cycloadditionen wurden erfolgreich zur Herstellung funktionalisierter Fullerenderivate durchgeführt. Nahezu jede funktionelle Gruppe kann über Cycloadditionen kovalent an die C₆₀-Oberfläche angebunden werden. Da C₆₀ die Neigung zeigt, als 2 π -Komponente zu reagieren, konnten in diesem Zusammenhang neben der [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition auch zahlreiche [3+2]-, [2+2]- und [2+1]-Cycloadditionen realisiert werden ^[93].

Die [6,6]-Doppelbindungen des C₆₀ besitzen dienophilen Charakter. Diels-Alder-Reaktionen finden daher selektiv an den [6,6]-Bindungen statt ^[32,70]. Die Reaktivität des C₆₀ als Dienophil

in Diels-Alder-Reaktionen entspricht der von Maleinsäureanhydrid oder *N*-Phenylmaleimid^[94,95]. Der Erfolg der [4+2]-Cycloaddition ist in jedem Fall stark von der Reaktivität des verwendeten Diens abhängig. Die Cycloreversion stellt auch am Fulleren eine zumeist unerwünschte Nebenreaktion dar. Hauptsächlich werden in Diels-Alder-Reaktionen am Fulleren Monoadditionsprodukte erhalten, Mehrfachadditionen sind allerdings möglich^[93]. [4+2]-Cycloadditionen können mit zahlreichen verschiedenen Dienen **12** durchgeführt werden, die Auswahl reicht von funktionalisierten Butadienen über Ringsysteme wie Cyclopentadiene zu Mehr Ringsystemen oder heterocyclischen Analoga (Abbildung 9)^[96,97]. Auch die Verwendung *in situ* erzeugter Diene, z. B. aus *o*-Quinodimethanen, ist möglich^[98]. Eine sehr gute Zusammenfassung der Reaktionsmöglichkeiten findet sich bei Hirsch *et al.*^[11].



R = CO₂Et, CN, CO₂tBu

Abbildung 9: Diels-Alder-Cycloaddition am C₆₀.

Diels-Alder-Reaktionen bilden aufgrund der Vielseitigkeit ihrer Reaktionsprodukte **13** eine gute Grundlage für weitere Seitenkettenreaktionen am Fulleren. Dies ist für die Erschließung neuer biologischer, medizinischer oder auch technologischer Anwendungen, z. B. in der Photovoltaik, oder der Verwendung als neue Materialien von großer Bedeutung.

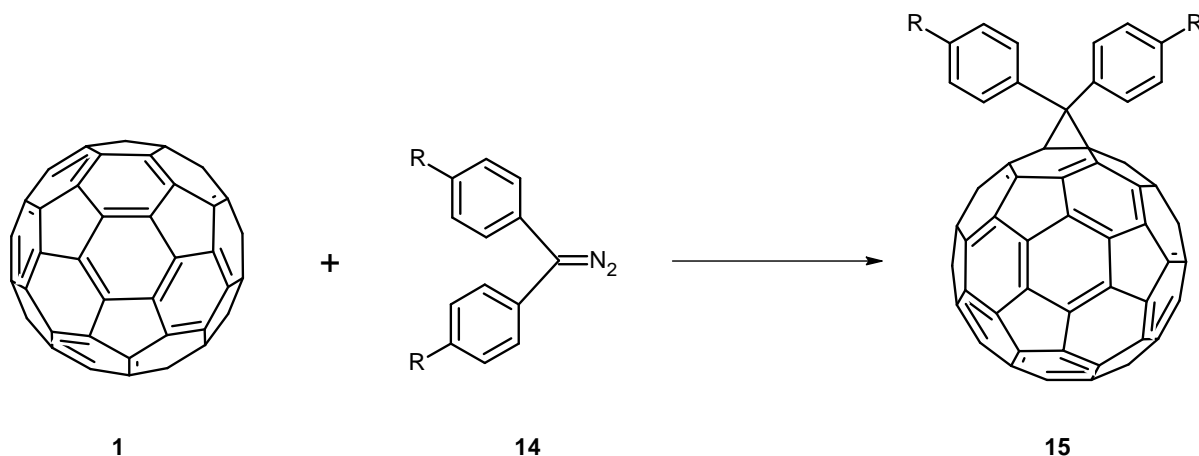
2.2.4 [3+2]-Cycloadditionen

Zwei großen Verbindungsklassen liegen [3+2]-Cycloadditionsreaktionen zugrunde, den Methanofullerenen und den Fulleropyrrolidinen.

Ihre Darstellung erfolgt allgemein über die Addition von 1,3-dipolaren Verbindungen an das Fulleren, das in der Lage ist, als 1,3-Dipolarophil zu reagieren. Der Umfang der Reaktionen

ist sehr breit gefächert, zahlreiche funktionelle Gruppen sind über diese Cycloadditionsreaktionen in die Fullerenverbindungen einführbar. Dies eröffnet gute Möglichkeiten für weitere Seitenkettenreaktionen und eine somit breitere Anpassung an zahlreiche Anwendungen aus verschiedenen technologischen und biologisch-medizinischen Gebieten.

Ende 1991 berichteten Wudl *et al.*, dass C_{60} mit Diphenyldiazomethan **14** unter Bildung eines [6,6]-verbrückten Dreiringproduktes **15** reagiert. Da die Umsetzung auch mit funktionalisierten Diphenyldiazomethanen **14** durchgeführt werden konnte, stellt sie eine allgemein anwendbare Darstellungsmöglichkeit für funktionalisierte Fullerenderivate dar (Abbildung 10) ^[48,49,63,65,99,100,101].



R = H, Me, MeO, Br, Me₂N, PhOC(O)

Abbildung 10: Umsetzung mit verschiedenen Diphenyldiazomethanen **14**.

Den ersten Reaktionsschritt der [3+2]-Cycloaddition stellt der Angriff des Diazomethans als 1,3-Dipol an das C_{60} unter Bildung eines Pyrazolinzwischenproduktes **16** dar. Dieser Additionsschritt erfolgt selektiv an der [6,6]-Doppelbindung. Unter Extrusion eines Stickstoffmoleküls wird das entsprechende Dreiringendprodukt gebildet (Abbildung 11) ^[65]. Im Falle des Diazomethans CH_2N_2 wurde das thermisch instabile Pyrazolinintermediat **16** erfolgreich isoliert und der Reaktionsmechanismus damit bestätigt ^[67]. Während alle zuvor isolierten Phenyl- und Diphenylmethanofullerene **15** eine [6,6]-Verbrückung aufwiesen, wurden bei der Umsetzung mit CH_2N_2 je nach Durchführung der Reaktion unterschiedlich verbrückte Produkte erhalten ^[67,99]. Die photochemische Umsetzung ergab eine Produktmischung aus zwei Isomeren, einer [6,6]-verbrückten Form mit geschlossener [6,6]-Bindung **18** und einer

[5,6]-verbrückten Form **17** mit offener [5,6]-Bindung. Die thermische Umsetzung ergab fast ausschließlich das [5,6]-offene Isomer **17** von $C_{61}H_2$ (Abbildung 11). Eine Isomerisierung in das jeweils andere Isomer schlug beim $C_{61}H_2$ fehl. Mit der Bildung eines stellt die Methylenverbrückung von C_{60} eine Ausnahme dar ^[67,102].

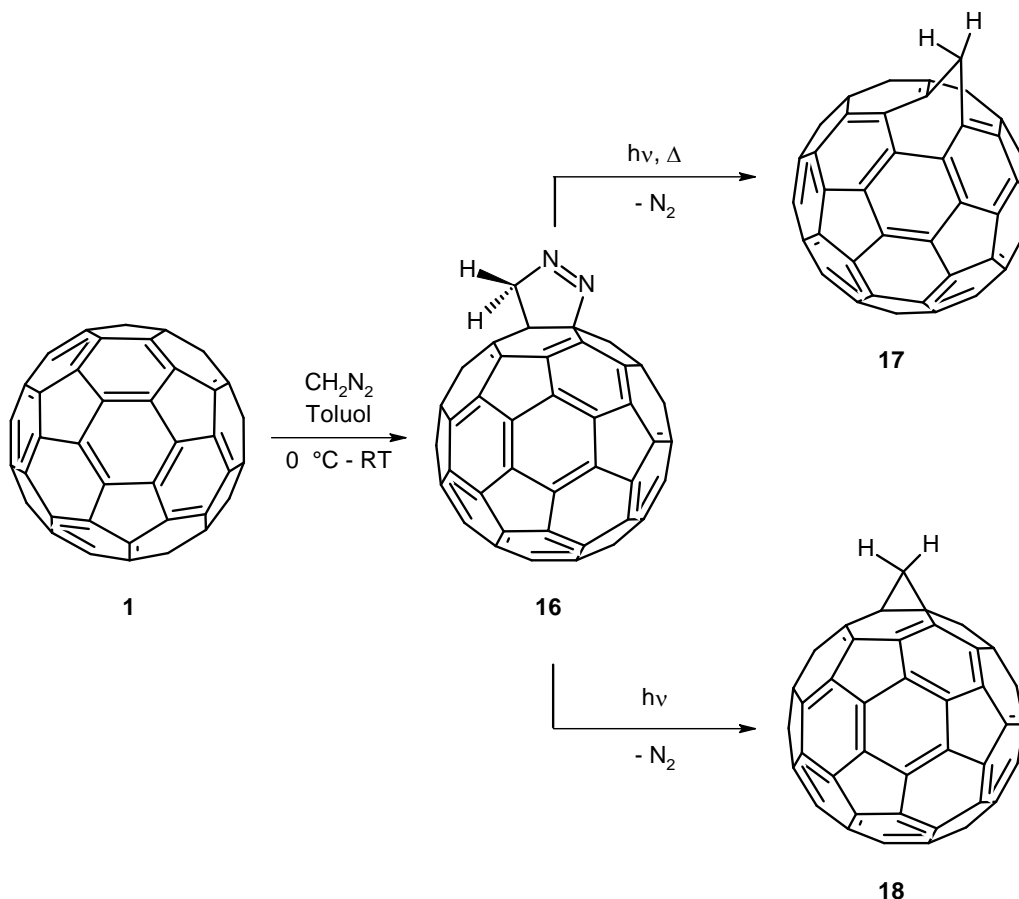


Abbildung 11: Umsetzung mit Diazomethan über ein Pyrazolinintermediat **16** unter Bildung zweier Isomere **17/18**.

Mitte 1992 beobachteten Diederich *et al.* in Additionen mit Alkyldiazoacetaten ebenfalls die Entstehung von sogar drei isomeren Produkten, die sich durch Erhitzen in ein definiertes Produkt überführen ließen ^[31]. Grundsätzlich sind bei der Addition von symmetrischen Diazoacetaten oder -methanen ($R = R^1$) vier Isomere möglich, zwei geschlossene (**A** und **D**) mit der Methylenbrücke in der 1,2- und zwei offene Isomere (**B** und **C**) mit der Methylenbrücke in der 1,6-Position (Abbildung 12). Für asymmetrische Methylengruppen ($R \neq R^1$) müssen für die [5,6]-Verbindungen noch zwei zusätzliche Isomere berücksichtigt werden, je nach Anordnung der Substituenten über dem Fünf- und dem Sechsring ^[31,63]. Theoretische Berechnungen bestätigten den experimentellen Befund, dass die [6,6]-geschlossene **A** und die [5,6]-offene

Form **C** die am energetisch günstigsten und damit die stabilsten Isomere sind. In diesen Strukturen werden [5,6]-Doppelbindung konsequent vermieden, während bei [6,6]-offenen Strukturen **B** drei und bei [5,6]-geschlossenen Strukturen **D** zwei [5,6]-Doppelbindungen in die Struktur eingeführt werden müssen. Diese Strukturen werden daher experimentell nicht beobachtet^[63].

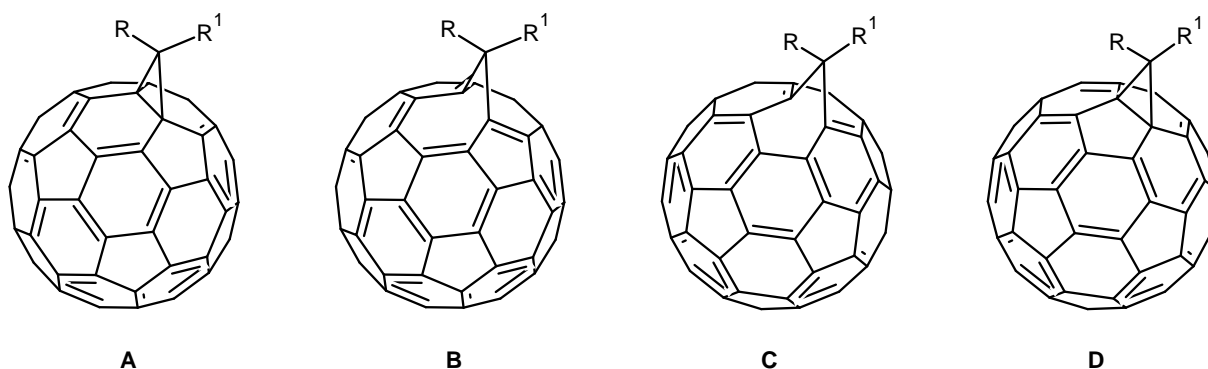


Abbildung 12: Die vier möglichen Isomere der Diazomethanaddition.

Die Zuordnung der aus den Experimenten gewonnenen Isomere erfolgte analog den Methannulenen, die ebenfalls ring-offene und ring-geschlossene Strukturen zeigen, über die chemische Verschiebung der Brückenkopfkohlenstoffatome im ¹³C-NMR^[103]. In dem [6,6]-geschlossenen Isomer **A** sind die Brückenkopfkohlenstoffatome Teil eines Cyclopropanrings und somit sp³-hybridisiert, ihre Signale treten daher im Bereich von $\delta = 70 - 90$ ppm auf. Im [5,6]-offenen Isomer **C** wird dagegen die sp²-Hybridisierung der Brückenkopf-atome beibehalten. Ihre Signale sind entsprechend tieffeldverschoben im Bereich zwischen $\delta = 130$ und 150 ppm zu beobachten. Typische Kopplungskonstanten ¹J_(C,H) liegen für die [6,6]-Isomere **A** zwischen 165 und 170 Hz, für die [5,6]-Isomere **C** zwischen 140 und 145 Hz. Auch an der Methanobrücke gebundene Wasserstoffatome, die über dem Fünfring angeordnet sind, sind aufgrund von Ringstrom-Anisotropie-Effekten gegenüber den über den Sechsringen befindlichen H-Atomen im ¹H-NMR um 3,5 ppm tieffeldverschoben^[31,55,63].

Die Strukturaufklärung der von Diederich in den Reaktionen mit Alkyldiazoacetaten beobachteten drei Isomere bewies das Auftreten des [6,6]-geschlossenen Isomers **19** und beider [5,6]-Isomere **20/21**, mit einem Überschuss des [5,6]-Isomers **21** mit dem größeren Substituenten über dem Fünfring (Abbildung 13). Die Reaktion zeigt damit eine bemerkenswerte Regioselektivität. Da bei den ausgewählten Substituenten keine sterischen Effekte hierfür verantwortlich gemacht werden konnten, wurde dieses Verhalten stereoelektronischen Effek-

ten zugeschrieben. Reaktionen mit Alkyldiazomethanen zeigen eine entsprechende Produktverteilung ^[31,67].

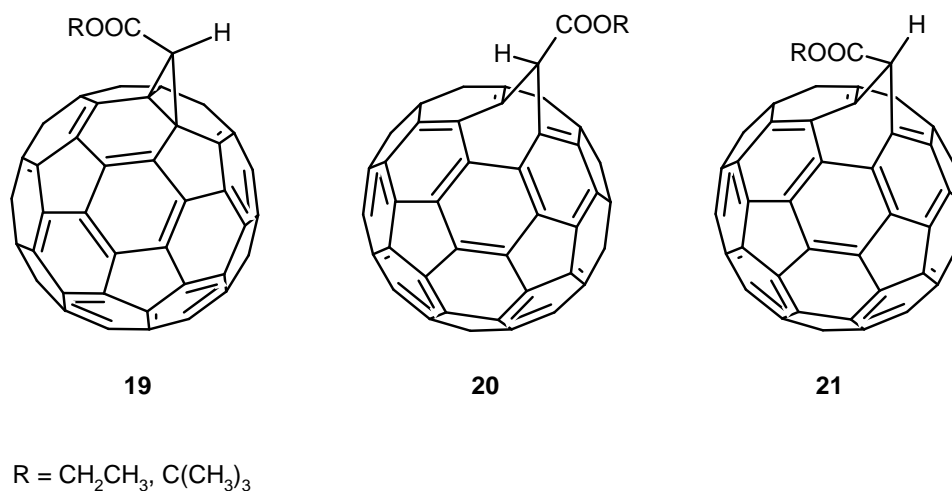


Abbildung 13: Experimentell erhaltene Isomere aus den Umsetzungen von C_{60} mit Alkyldiazoacetaten.

Die [5,6]-Isomere **20/21** lassen sich quantitativ in das [6,6]-Isomer **19** überführen. Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei diesem Isomer um das thermodynamisch stabile Produkt handelt, während die [5,6]-Isomere die kinetisch kontrollierten Produkte darstellen ^[31,63]. Da nur beim C_{61}H_2 eine Isomerisierung nicht möglich, steht bei dieser Verbindung anscheinend kein energetisch günstiger Reaktionsweg für die Umwandlung zur Verfügung ^[62,67]. Der Mechanismus der Isomerisierung konnte bis heute nicht aufgeklärt werden. Vorschläge reichen von 1,5-Verschiebungen der Methanobrücke über Retro-Carben-Additionen bis zu biradikalischen Zwischenstufen ^[31,63,67].

Die [6,6]-Verbindungen (1,2-Additionsprodukte) werden unter der Bezeichnung „Methanofullerene“ zusammengefasst, während die [5,6]-Verbindungen (1,6-Additionsprodukte) als „Fulleroide“ bezeichnet werden ^[99].

Über die Umsetzung mit unterschiedlichen Diazomethanen ^[32,63,65,99,101], Diazoacetaten ^[31,99], Diazoamiden ^[104] und zahlreichen weiteren Diazoverbindungen konnte nahezu jede funktionelle Gruppe in die methano-verbrückten Fullerenderivate eingeführt werden. Über Seitenkettenreaktionen wurde die Bandbreite der Verbindungen zusätzlich enorm erweitert, sodass auch Verbindungen mit großen und an spezielle Anwendungen angepassten Substituenten, wie z. B. Peptidketten ^[101,105] oder Dendrimere ^[106], bekannt sind.

C₆₀-Derivate, die einen Pyrrolidinring an der Oberfläche gebunden haben, gehören der Substanzklasse der Fulleropyrrolidine an. Ihre Darstellung erfolgt über die Umsetzung mit Azomethinylden **25** ^[107,108,109,110]. Die Verbindungen **25** sind planare 1,3-Dipole, in deren Struktur sich ein Carbanion in direkter Nachbarschaft zu einem Immoniumion befindet ^[109]. Die Decarboxylierung von Immoniumsalzen aus Kondensationen von α -Aminosäuren **23** mit Aldehyden oder Ketonen stellt einen möglichen Syntheseweg für Azomethinylide **25** dar, thermische Ringöffnung von Aziridinen **22** eine weitere Methode (Abbildung 14) ^[107,111].

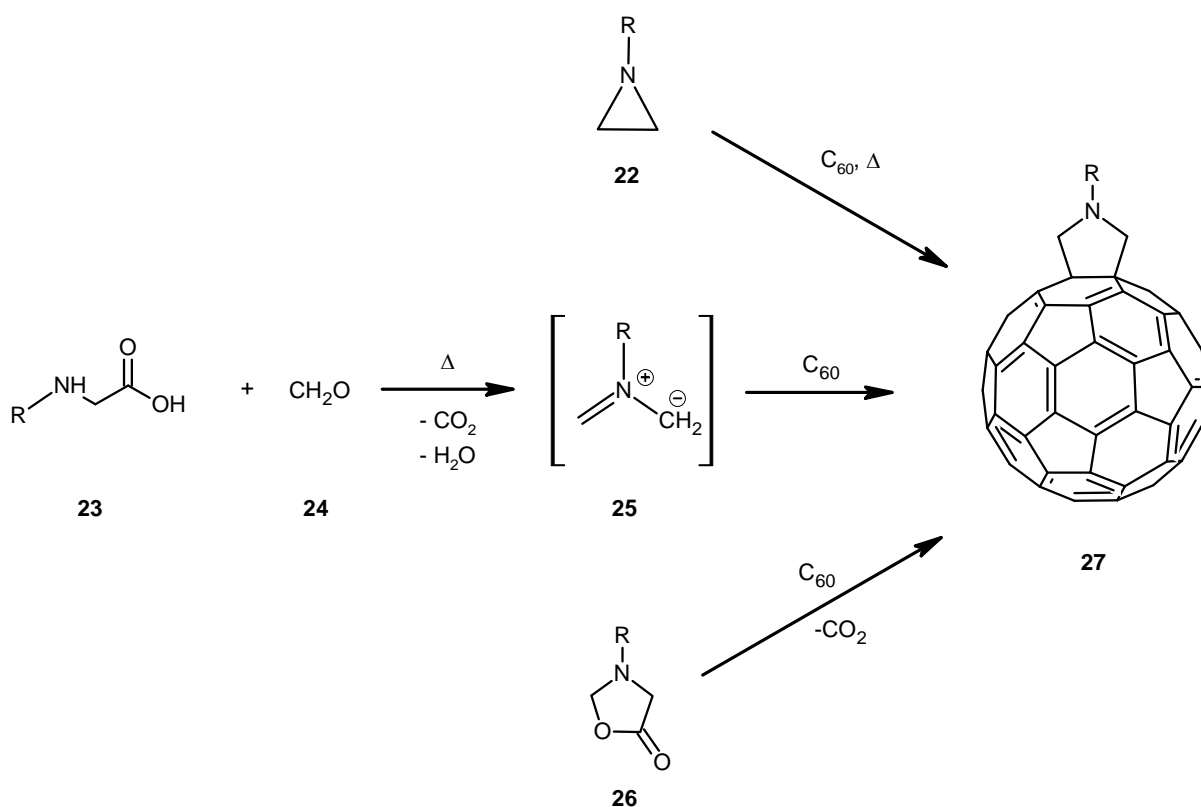


Abbildung 14: Synthesewege zur Darstellung von Fulleropyrrolidinen **27**.

Decarboxylierung von Oxazolidinonen **26** ^[107,111,112], säurekatalysierte oder thermische Desilylierung von Trimethylsilylaminoderivaten ^[113,114], Tautomerisierung von α -Aminoestern verschiedener Immoniumsalze oder Iminen ^[111,115], Reaktion von Aldehyden in Gegenwart von wässrigem Ammoniak ^[116] sowie photochemische Behandlung von tertiären Aminen oder Aminosäureestern ^[117,118] stellen weitere alternative Synthesemethoden zur Darstellung substituierter Fulleropyrrolidine dar. Die Reaktion von Azomethinylden **25** an das C₆₀ ist hochselektiv und ergibt ausschließlich das [6,6]-Cycloadditionsprodukt. Eine Anbindung an die [5,6]-Bindung findet nicht statt.

Ein großer Vorteil der Fulleropyrrolidinsynthese ist die große Bandbreite der Reaktion. Es ist möglich an drei verschiedenen Positionen des Pyrrolidinrings Substituenten einzuführen. Die Verwendung unterschiedlich substituierter Aldehyde oder Ketone **28** erlaubt die Synthese von 2-substituierten Fulleropyrrolidinen. Bei Verwendung von *N*-funktionalisierten Aminosäuren oder Aziridinen werden *N*-substituierte Fulleropyrrolidine erhalten ^[108,109]. Durch Kombination beider Methoden bietet diese Reaktion die Möglichkeit, zwei verschiedene, bei Verwendung von funktionalisierten Aminosäuren **29** oder Aziridinen, sogar drei verschiedene funktionelle Substituenten in die Produkte **30** einzuführen (Abbildung 15).

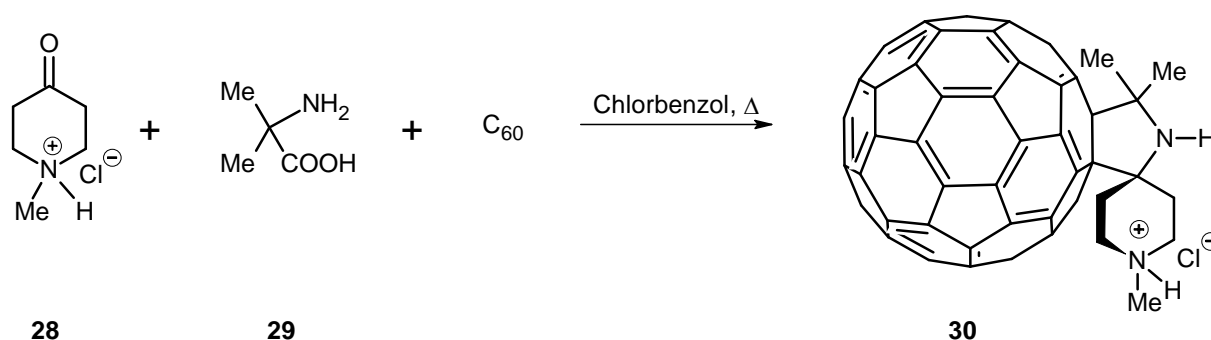


Abbildung 15: Einführung von Substituenten an drei Positionen im Fulleropyrrolidin **30**.

Diese Synthesemethode hat allerdings den geringen Nachteil, dass bei Verwendung substituierter Aldehyde an der 2-Position des Pyrrolidinringes ein Stereozentrum erzeugt wird. Dies kann zur Bildung von Diastereomeren führen, wenn die Substituenten an der *N*- oder 2-Position chirale Gruppen enthalten, ein für biologische und medizinische Anwendungen nicht unwichtiger Punkt ^[108].

Weitere Funktionalisierungen der Verbindungen können in den entsprechenden Seitenketten aber auch am Pyrrolidinstickstoffatom vorgenommen werden, wenn dieses nicht oder mit leicht zu entfernenden Gruppen substituiert ist ^[41,51,107,119,120]. Zahlreiche verschiedene Funktionalitäten konnten auf diesem Wege nachträglich eingeführt werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Stickstoffatom der Fulleropyrrolidine sich in seiner Basizität und Reaktivität deutlich von den entsprechenden C_{60} -freien Pyrrolidinen unterscheidet. Es ist um sechs Größenordnungen weniger basisch und um drei Größenordnungen weniger reaktiv als in den entsprechenden Pyrrolidinen. Dies wird, wie bei aromatischen Aminen, der Delokalisation des freien Elektronenpaares in das System, in diesem Fall das Fulleren, zugeschrieben, sodass es für weitere Reaktionen nicht ohne weiteres zur Verfügung steht ^[121,122].

Über die Synthese von Fulleropyrrolidinen konnten zahlreiche polare Gruppen in Fullerenderivate eingeführt werden und damit die Löslichkeit in polaren Medien und die Wasserlöslichkeit erhöht werden. Vor allem die Einführung von Glykolketten^[49,51,53,54] und terminalen Aminofunktionen^[50,51,53,54] sowie die Quartärisierung des Pyrrolidinstickstoffes^[53,54] haben sich dafür als ausgezeichnete Methoden erwiesen. Fulleropyrrolidine wurden bereits erfolgreich in Peptid- und Proteinstrukturen **31** sowie mit Porphyrinen oder Tetrathiafulvalenen **32** in Donor-Akzeptor-Systeme eingebaut (Abbildung 16)^[42,43,45,108,110].

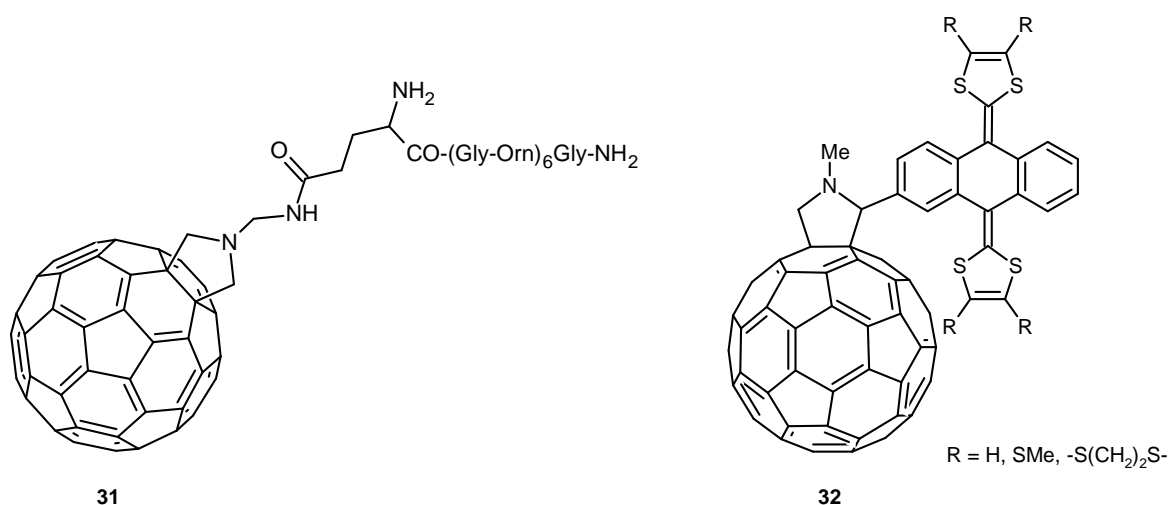


Abbildung 16: Funktionalisierung von Fulleropyrrolidinen mit Peptidketten **31** und Tetrathiafulvalenen **32**.

Neben den Methanofullerenen und Fulleropyrrolidinen lassen sich weitere Fullerenderivate über [3+2]-Cycloadditionen herstellen.

Eine beliebte Umsetzung ist die der Huisgen-Cycloaddition analoge Reaktion mit Aziden. Diese führt über ein Triazolinintermediat **33** und Stickstoffeliminierung entsprechend der Cyclopropanierung des C₆₀ zu einem [6,6]-geschlossenen Aziridinofulleren **35** und einem [5,6]-offenen Azafulleroide **34** (Abbildung 17). Die Azafulleroide **34** lassen sich thermisch in die Aziridine **35** überführen. Je nach Azid konnten über diese Reaktion zahlreiche funktionelle Gruppen an das Fullerene angebunden werden^[11,123].

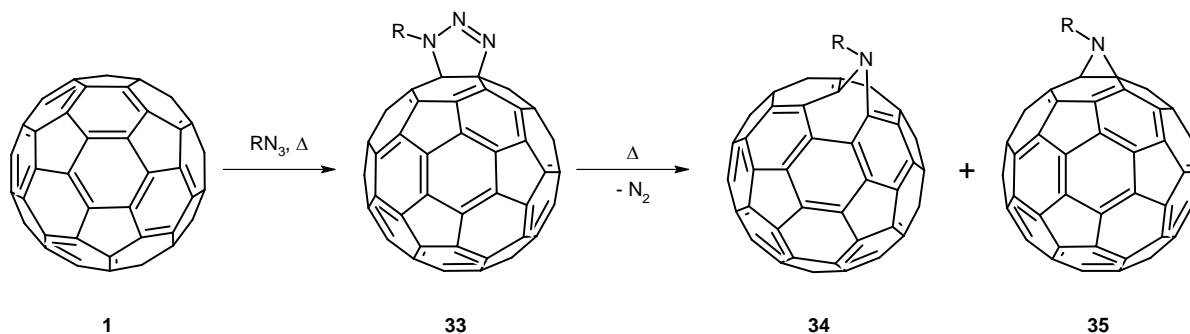


Abbildung 17: [3+2]-Cycloaddition des C_{60} mit Aziden als 1,3-Dipole.

Über Addition von Trimethylenmethanen, zahlreicher Nitrile und Imide sowie verschiedener Ylide konnte eine große Anzahl stabiler Fünfringaddukte mit zahlreichen Funktionalitäten hergestellt werden ^[11].

2.2.5 [2+2]- und [2+1]-Cycloadditionen ^[11]

[2+2]-Cycloadditionen am C_{60} können thermisch oder photochemisch mit Arinen **37**, Enonen, Alkinen und Ketenen durchgeführt werden (Abbildung 18). Reaktionen mit Alkenen sind bekannt, aber selten.

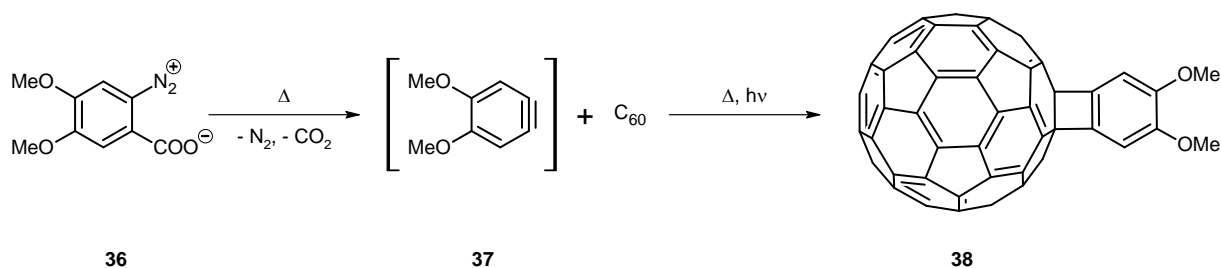


Abbildung 18: [2+2]-Cycloaddition von Dimethoxydidehydrobenzol **37** an C_{60} .

Bei diesen Reaktionen werden Cyclobutan- oder Cyclobuten- C_{60} -derivate **38** erhalten, die oft stark gespannt und labil sind. Dies führt zu Umlagerungsreaktionen zu Dihydrofullerenen oder größeren, weniger gespannten Ringsystemen. Da mit zahlreichen Enonen und Alkinen sowie den Alkenen nur photochemische Umsetzungen möglich sind, wird von einem schrittweisen, über biradikalische oder dipolare Zwischenstufen verlaufenden Reaktionsmechanismus ausgegangen. Die Photodimerisierung von C_{60} zu C_{120} oder die Photopolymerisation werden auch diesem Reaktionstyp zugeschrieben ^[11,124].

Zu den [2+1]-Cycloadditionen werden Carben-, Nitren- oder Silylenadditionen an das C_{60} gezählt. In Reaktionen mit C_{60} , unter Bildung der Methanofullerene **41**, können Carbene durch Thermolyse aus Diazirinen oder Oxadiazolen **40**, die aus der Umsetzung von Hydrazin-carbonsäureestern **39** gewonnen werden können, über Stickstoffeliminierung erzeugt werden (Abbildung 19).

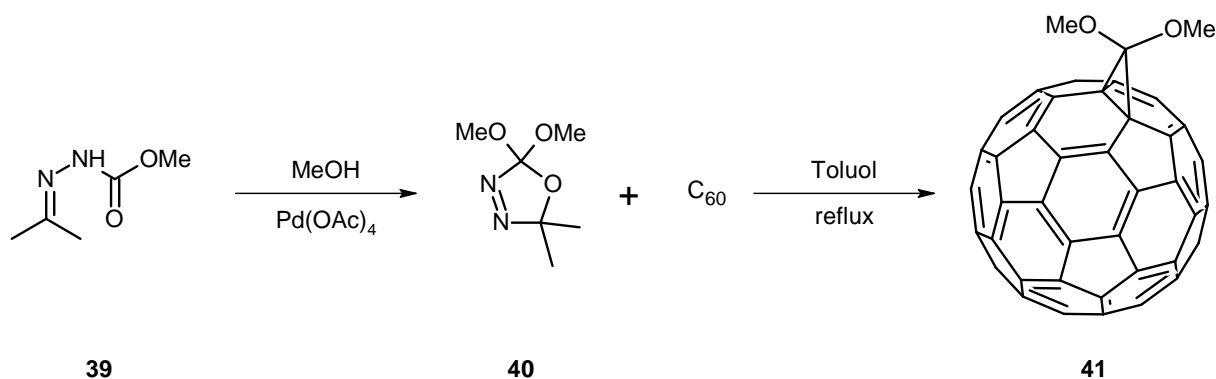


Abbildung 19: Darstellung von Dimethoxymethanofulleren **41** über Addition von Dimethoxycarben, *in situ* erzeugt aus Dimethoxyoxadiazol **40**.

Auch Arylquecksilberhalogenide oder Trichloracetat eignen sich als Carbenvorläufer. Im Gegensatz zu den Diazomethanen addieren Carbene selektiv an die [6,6]-Bindung des Fulleren. Auch Nitrene addieren [6,6]-selektiv, im Gegensatz zu den Aziden. Nitrene können *in situ* aus den entsprechenden Aziden oder Azidoameisensäureestern mittels Thermolyse über Stickstoffabspaltung erzeugt werden. Die Stickstoffeliminierung muss dabei vor der Addition erfolgen, ansonsten entstehen die entsprechenden [3+2]-Cycloadditionsprodukte^[11,105,125,128].

2.2.6 Mehrfachadditionen

Bei der Darstellung funktionalisierter C_{60} -Verbindungen stand lange Zeit die Synthese und Charakterisierung wohldefinierter Monoadditionsprodukte im Vordergrund. Die Isolierung und Charakterisierung der bei den Synthesen zeitgleich entstandenen Mehrfachaddukte spielte keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Ihre Regiochemie wurde folglich kaum systematisch untersucht. Dabei könnte hinsichtlich ihrer biologischen oder Materialeigenschaften die Synthese definierter Mehrfachaddukte für verschiedene Anwendungen von Bedeutung sein.

Die Regiochemie der Mehrfachaddukte wurde in den letzten zwei Jahrzehnten an verschiedenen Systemen untersucht, darunter Cyclopropanierungsprodukte mit Brommalonsäurediethylester nach Bingel, Reaktionsprodukte mit Dimethoxybenzophenontosylhydrazon nach Bamford-Stevens und Produkte aus Nitrenadditionen^[61,126,127,128]. Diese Reaktionen verlaufen [6,6]-selektiv, [5,6]-Additionsprodukte treten nicht auf. Dies gilt auch für die Zweit- und höhere Additionen. Für eine zweite Addition an eine [6,6]-Bindung stehen im C₆₀-Monoaddukt neun verschiedene Positionen zur Verfügung. Um die Anordnung der Substituenten beschreiben zu können, wurde eine einheitliche Nomenklatur eingeführt. Dabei wird das Molekül äquatorial in zwei Hälften geteilt. Die Zweitaddition kann jetzt auf derselben Hemisphäre wie die erste Addition (*cis*), am Äquator (*e*) oder auf der entgegengesetzten Hemisphäre (*trans*) erfolgen (Abbildung 20).

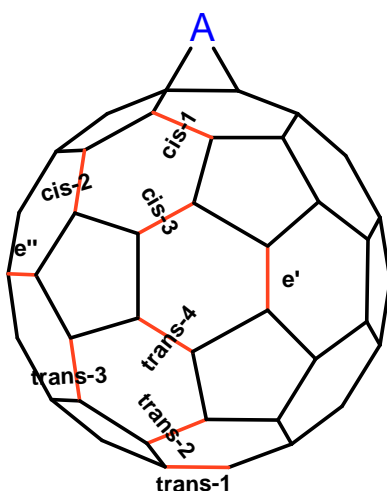


Abbildung 20: Positionen für eine Zweitaddition an [6,6]-Bindungen.
A gibt die Position des ersten Substituenten an.

In *cis*-Position können drei weitere Doppelbindungen angegriffen werden: *cis*-1 (*C_s*), *cis*-2 (*C_s*), *cis*-3 (*C₂*). Für eine *trans*-Anbindung stehen vier mögliche Positionen zur Auswahl: *trans*-1 (*D_{2h}*), *trans*-2 (*C₂*), *trans*-3 (*C₂*) und *trans*-4 (*C_s*). Für Bisaddukte mit symmetrischen, aber unterschiedlichen Substituenten stehen noch zwei äquatoriale Positionen zur Verfügung: *e'*, *e''* (*C_s*). Bei Bisaddukten mit identischen, symmetrischen Substituenten sind die beiden äquatorialen Positionen äquivalent. Für Bisaddukte mit verschiedenen Substituenten sind damit theoretisch neun, für Addukte mit identischen Substituenten acht Regioisomere möglich. Mehrfachaddukte, die den Punktgruppen *D₃*, *C₃*, *C₂* und *C₁* angehören, sind chiral. Bei den Bisaddukten betrifft dies die *cis*-3-, *trans*-2- und *trans*-3-Isomere^[61,126,127].

Die beschriebene Nomenklatur ist zwar die in der Literatur gängige, gilt allerdings nur für [6,6]-Addukte. Um die Regiochemie der [5,6]-Addukte und die Mehrfachaddukte der höheren Fullerene einzubeziehen, wurde eine Nomenklatur eingeführt, der eine Nummerierung der [6,6]- und [5,6]-Bindungen zugrundeliegt. Sie ist auf alle [5,6]- und [6,6]-Positionen aller Fullerene und ihrer Derivate anwendbar ^[129].

Die Produktverteilung der Zweitaddition ist allerdings nicht statistisch verteilt. Grundsätzlich gibt es eine mögliche Angriffsposition für das *trans*-1-Isomer, zwei Positionen für einen *e'*- oder *e''*-Angriff und jeweils vier Angriffsmöglichkeiten für die restlichen *trans*- und *cis*-Positionen. Bevorzugte Bisaddukte sind allerdings die *e*-Isomere **42**, gefolgt von den *trans*-3-Isomeren **43**, das *trans*-1-Isomer wird am wenigsten gebildet (Abbildung 21).

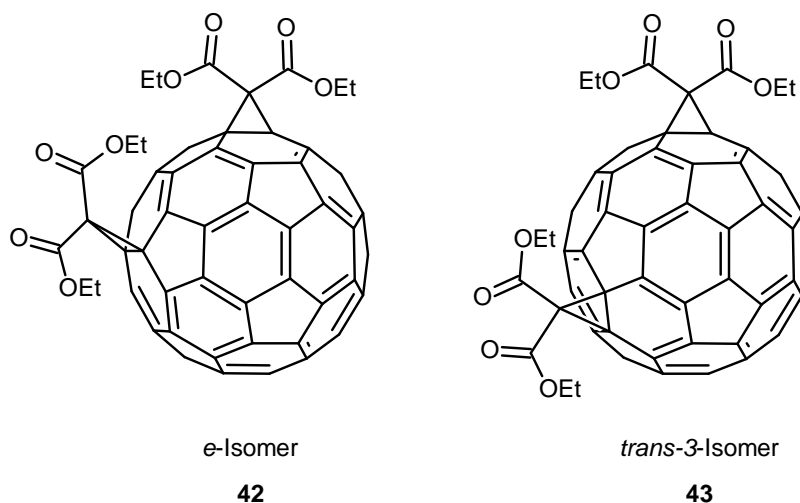


Abbildung 21: Bevorzugt gebildete [6,6]-Bisaddukte am Beispiel der Umsetzung des C₆₀ mit Brommalonsäurediethylester.

Dieses Additionsmuster wird von sterisch anspruchsvollen Substituenten strikt eingehalten. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten, die eine Anordnung in unmittelbarer Nähe erlauben, z. B. Iminosubstituenten aus Nitrenadditionen, wird auch das *cis*-1-Isomer gebildet. Ist seine Bildung möglich, wird es zusammen mit den *e*-Isomeren **42** sogar als Hauptprodukt erhalten. Auch die äquatorialen Positionen, obwohl grundsätzlich bei der Zweitaddition bevorzugt, unterscheiden sich in ihrer Reaktivität. So wird die *e''*- gegenüber der *e'*-Position bevorzugt. Alle untersuchten Systeme zeigten dieselbe Produktverteilung. Daraus wurde geschlossen, dass die Regioselektivität der Zweitaddition von der Natur des ersten Substituenten unabhängig ist. Nur wenn dieser sterisch sehr anspruchsvoll ist, hat er Einfluss auf die Bildung des *cis*-1-Isomers ^[61,126-128].

Nach theoretischen Berechnungen und unter Vernachlässigung möglicher sterischer Wechselwirkungen stellen die *cis*-1- und die *e*-Isomere die thermodynamisch stabilsten Bisaddukte dar. Die berechneten Stabilitätsunterschiede zwischen den Isomeren sind allerdings sehr klein oder es treten, wie im Falle der *trans*-Isomere, keine Unterschiede auf.

Die Anbindung des ersten Substituenten führt, unabhängig von der Art des Substituenten, zu einer Stauchung entlang der äquatorialen und zu einer Streckung entlang der axialen Ebene des Moleküls und damit zu einer charakteristischen Verzerrung. Diese ist auf die Änderung der Elektronenverteilung im Molekül und auf die damit verbundene Verkürzung der *cis*-1- und in geringerem Maße auch der *e''*-Bindungen zurückzuführen. Die Verkürzung der *cis*-1-Bindung ist wahrscheinlich eine Folge der Aufhebung der Elektronendelokalisation im Sechseck. Die verkürzten Doppelbindungen sollten in Gebieten mit erhöhter Gerüstspannung lokalisiert sein. Additionen an diesen Positionen führen dementsprechend zu einem Spannungsabbau. Diese Bindungen sind daher hochreaktiv und ihre Reaktion führt zu den stabilsten Regioisomeren. Da im Gegensatz zu der *e''*-Position an der *e'*-Position keine Bindungsverkürzung auftritt, lässt sich auf dieser Grundlage die Bevorzugung der *e''*-Position gegenüber der *e'*-Position in Zweitadditionen erklären.

Die bevorzugte Bildung der *trans*-3-Isomere und auch der *e'*-Isomere kann allerdings weder über die thermodynamische Stabilität noch über die Bindungsverkürzung erklärt werden. Die beobachtete Regioselektivität der Zweitaddition ist folglich nicht nur auf diese zwei Aspekte zurückzuführen. Die *trans*-3- und die *e'*-Bindungen besitzen allerdings, wie auch die *cis*-1- und die *e''*-Bindungen, erhöhte Grenzorbitalkoeffizienten und damit anscheinend für eine Anbindung günstige HOMO/LUMO-Anordnungen, was ihre Reaktivität erhöht. Da sowohl bei der *trans*-3- als auch bei der *e'*-Bindung keine Bindungsverkürzung zu beobachten ist, besteht folglich für die Zweitaddition an Fullerenen kein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Reaktivität und der Bindungslänge.

Weder die Neigung zur Bildung thermodynamisch stabiler Produkte, noch die mit einer Bindungsverkürzung einhergehende erhöhte Reaktivität oder die HOMO/LUMO-Anordnung können für sich alleine genommen die außergewöhnlichen Reaktivitäten bestimmter Bindungen der C₆₀-Monoaddukte erklären. Die beobachtete Regioselektivität der Zweitaddition lässt sich daher am besten über die Kombination aller drei Konzepte beschreiben. Alle drei Aspekte sind allerdings auf dieselbe Ursache zurückzuführen: die charakteristische Gerüstverzerrung, die in den 1,2-Monoadditionsprodukten auftritt. Es ist also die substituenten-unabhängige Gerüstverzerrung selbst, die für die beobachtete Regioselektivität der Zweitaddition verantwortlich ist ^[127].

Bei den höheren Addukten hängt es von den verwendeten Ausgangsverbindungen ab, wieviele Regioisomere möglich sind. Allerdings ist die Zahl der gebildeten Isomere für gewöhnlich kleiner als theoretisch möglich. Bei den Trisaddukten sind z. B. die Isomere mit Substituenten in den *cis*- und speziell in den *cis*-1-Positionen destabilisiert und werden daher selten bis gar nicht gebildet. Bei den höheren Addukten findet eine weitere Abnahme der gebildeten Isomere statt. Es wird meistens ein hoch regioselektives Additionsmuster mit allen Substituenten in den *e*-Positionen gefunden. Jeder Additionsschritt wird damit bei den höheren Mehrfachaddukten regioselektiver. Durch Additionen an die *e*-Positionen wird schrittweise eine oktaedrische Anordnung der Substituenten auf der Oberfläche und letztendlich im Hexaaddukt die T_h -Symmetrie erreicht. Theoretische Studien der Drei- bis Sechsfachadditionen zeigen, dass bei den Mehrfachaddukten die äquatorialen Positionen besonders hohe HOMO/LUMO-Koeffizienten aufweisen, eine Anbindung an diesen Positionen aufgrund orbitalerlaubter Prozesse also besonders bevorzugt ist. Mit zunehmender Anzahl an Substituenten spielen bei den höheren Mehrfachaddukten allerdings auch thermodynamische Gesichtspunkte eine Rolle, da jede weitere Addition zu einer Abnahme der Elektronendelokalisation speziell in den Sechsringen führt. Vergleichbar mit den Bisaddukten kann auch bei den Mehrfachaddukten von einer für das Additionsmuster charakteristischen Verzerrung des Gerüsts ausgegangen werden, die die spezifische MO-Anordnung und damit die charakteristische Regioselektivität zur Folge hat ^[61,126].

Mehrfachaddukte anderer [6,6]-selektiver Additionsreaktionen, z. B. die Fulleropyrrolidine, zeigen eine äquivalente Regioselektivität ^[53]. Substituenten, die auch eine [5,6]-Anbindung eingehen können, können in einigen Fällen zu gerüstoffenen Mehrfachaddukten mit größeren Ringen in der Fullerenoberfläche führen ^[61,128].

Durch die Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller oder verbrückter Substrate mit mehreren, zur Addition fähiger Funktionalitäten konnten in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Mehrfachaddukte mit definierten Additionsmustern synthetisiert werden ^[11].

2.2.7 Die Chemie des C₇₀ und der höheren Fullerene

Die Eigenschaften der höheren Fullerene entsprechen in weiten Teilen denen des C₆₀. Unterschiede zeigen sich in der thermodynamischen Stabilität, den optischen Eigenschaften sowie der Aromatizität, aber vor allem in ihrer Struktur und Symmetrie. Die höheren Fullerene reagieren analog dem C₆₀ als elektronenarme Polyolefine. Nukleophile Additionen und Cycloadditionen stellen die bevorzugten Reaktionstypen dar. Die meisten Additionsreaktionen der höheren Fullerene verlaufen selektiv an den [6,6]-Bindungen unter Bildung der 1,2-Additionsprodukte und zeigen eine bemerkenswerte Regioselektivität. Dies ist aufgrund der geringeren Symmetrie der höheren Fullerene und dem damit verbundenen Auftreten verschiedener Bindungen mit unterschiedlicher Reaktivität außergewöhnlich. Unter diesen Voraussetzungen wären selbst bei den Monoaddukten zahlreiche Isomere zu erwarten ^[130].

Die Triebkraft der Reaktionen bildet auch bei den höheren Fullerenen der Spannungsabbau im Gerüst. Reaktionen finden bevorzugt an den Positionen mit dem höchsten Grad an pyramidalen Anordnung statt ^[56]. Diese Positionen werden bei den höheren Fullerenen allerdings nicht nur durch die Größe des gesamten Moleküls sondern auch von der speziellen Anordnung der Fünf- und Sechsringe bestimmt. Um die Regiochemie der höheren Fullerene zu klassifizieren und Vorhersagen über mögliche Isomere zu treffen, wurde von Diederich *et al.* ein Modell zur Bestimmung der Reaktivität der verschiedenen Bindungen eingeführt. Nach diesem Modell ist eine [6,6]-Bindung umso reaktiver, je stärker sie von Fünfringen umgeben und je kleiner ihr Abstand zu diesen ist. Die am stärksten gespannten [6,6]-Bindungen mit der höchsten Reaktivität befinden sich nach diesem Modell im Zentrum einer Pyracyclen-Substruktur, umgeben von vier Fünfringen (Abbildung 22).

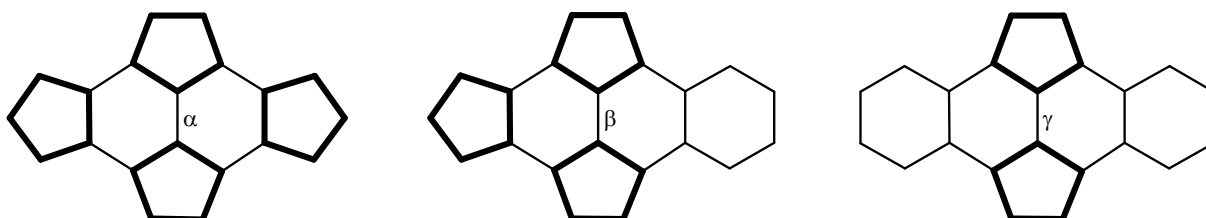


Abbildung 22: Modell zur Klassifizierung der Bindungen in den höheren Fullerenen zur Bestimmung der Reaktivität.

Sie werden als α -Bindungen bezeichnet. Die Abstufung der Reaktivität erfolgt von den α -Bindungen über die Bindungen vom β -Typ, die von drei Fünfringen umgeben sind, zu den sogenannten γ -Bindungen, die nur noch zwei Fünfringe in der Umgebung aufweisen und da-

mit die geringste Reaktivität besitzen. Bindungen der Typen α - γ finden sich an den Polkappen der höheren Fullerene und damit in den Bereichen mit der höchsten Krümmung der Struktur, während weitere [6,6]-Bindungen eher im flachen Gürtel der Moleküle angeordnet sind^[131]. Theoretische Berechnungen untermauerten diese Zuordnung. Aus ihnen ging hervor, dass 1,2-Additionen am C_{70} bevorzugt an den α - und β -Bindungen und damit an den Polkappen stattfinden, zwischen den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2) und C(5) und C(6) (Abbildung 23)^[132].

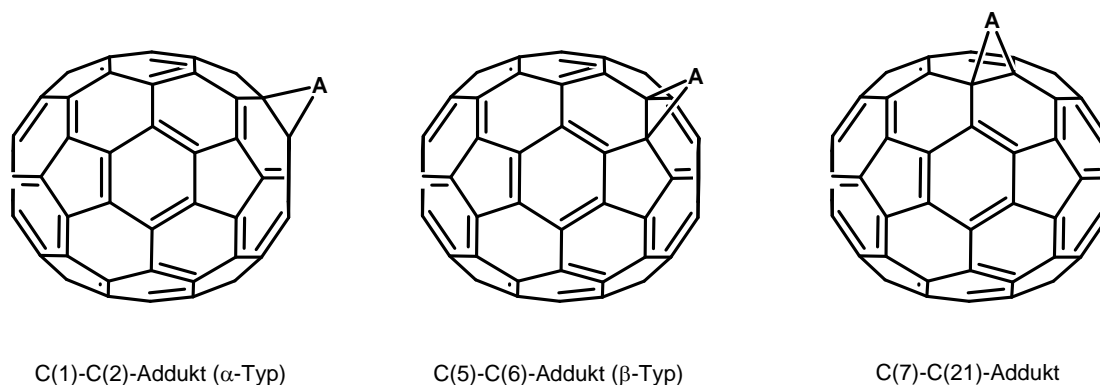


Abbildung 23: Drei Beispiele für mögliche C_{70} -Monoaddukte.

Die Monoadditionsprodukte des C_{70} spiegeln diesen Trend wider. Es werden bevorzugt Addukte des α -Typs mit den Substituenten an der C(1)-C(2)-Bindung gebildet. Diese werden häufig von Monoaddukten des β -Typs begleitet, in denen der Substituent an der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C(5) und C(6) angebunden ist. In seltenen Fällen konnte eine Addition an die C(7)-C(21)-Bindung des C_{70} beobachtet werden. Diese [6,6]-Bindung ist bereits im Sechsringgürtel des C_{70} angeordnet, einem Bereich mit geringer Gerüstkrümmung (Abbildung 23). Die Sechsringe in diesen Positionen besitzen schon einen relativ hohen Anteil an Aromatizität und folglich eine geringere Reaktivität gegenüber Additionsreaktionen. Daher sind nur wenige dieser Addukte bekannt^[130,131]. Diese sind aufgrund ihrer C_1 -Symmetrie, unabhängig von der Art des Substituenten, chiral^[131]. Aus der Umsetzung mit Dehydrobenzol ist beim C_{70} ein [5,6]-Addukt mit geschlossener Bindung bekannt, ein Additionsmuster, welches beim C_{60} nicht beobachtet und auf den erhöhten benzoiden Charakter des C_{70} zurückgeführt wird^[133].

Mehrfachadditionen am C_{70} verlaufen hoch regioselektiv. Zweitadditionen finden ausschließlich an einer der fünf möglichen α -Bindungen am nichtfunktionalisierten Pol statt. Die

Substituenten befinden sich in den Bisaddukten **44** - **46** also auf den entgegengesetzten Hemisphären und nicht direkt benachbart zueinander (Abbildung 24).

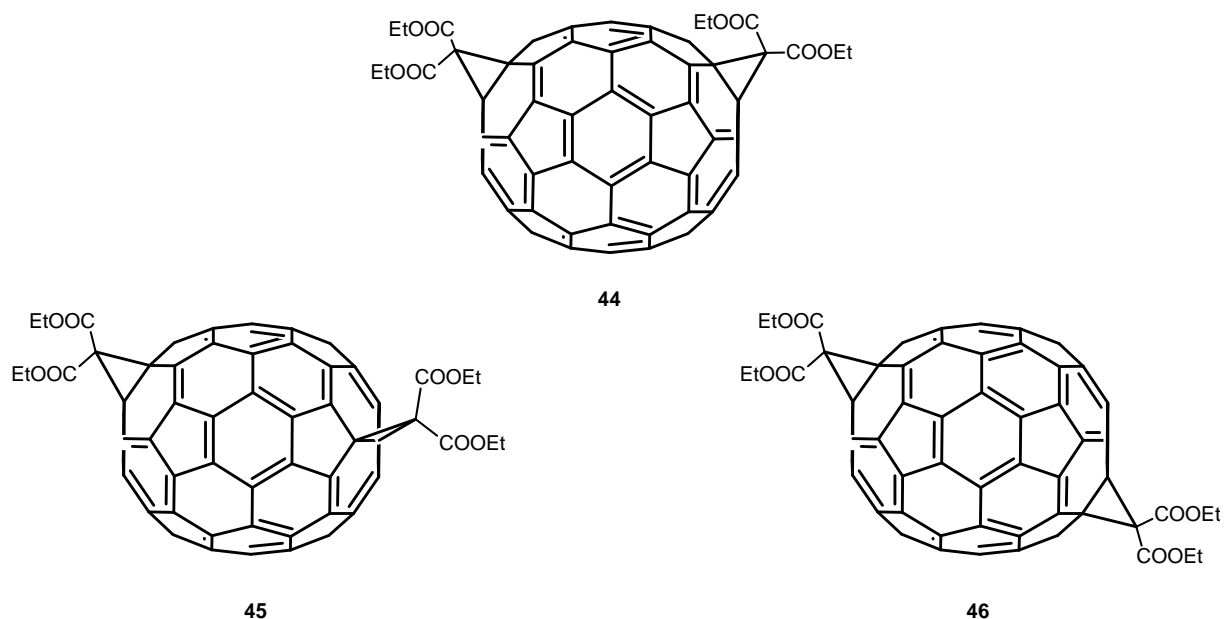


Abbildung 24: Mögliche Bisaddukte **44-46** des C_{70} am Beispiel der Umsetzung mit Brommalonsäurediethylester.

Alle weiteren Additionen finden daraufhin allerdings an einer bereits funktionalisierten Hemisphäre statt. Diese Additionen verlaufen selektiv an einer β -Bindung. Das entstehende Additionsmuster ist dem der äquatorialen e -Anbindung im C_{60} analog. Additionen an weitere α -Bindungen würden der *cis*-Addition am C_{60} entsprechen. Da diese entweder sterisch oder energetisch unvorteilhaft ist, treten weitere α -Additionen nicht auf^[134].

Von den höheren Fullerenen, die auf das C_{70} folgen, sind aufgrund der geringen Vorkommen nur wenige Addukte bekannt. Dem C_{70} entsprechend wird in diesen Verbindungen eine Addition an α -Bindungen beobachtet^[130].

2.3 Wasserlösliche Fullerene

C₆₀ besitzt mit seiner Eigenschaft, als Radikalfänger zu reagieren und der Möglichkeit, Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, wichtige Merkmale, die es für einen Einsatz in biologischen und medizinischen Anwendungen interessant machen. Seine ausgeprägte Hydrophobie und die damit verbundene Unlöslichkeit in Wasser stehen einem breiten Einsatz allerdings bisher entgegen. In den letzten Jahrzehnten sind daher große Anstrengungen unternommen worden, die Löslichkeit der Fullerene in Wasser oder physiologischem Medium zu erhöhen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden verschiedene Methoden entwickelt, die von Verkapselung der Fullerene über Suspensionsbildung bis zur Funktionalisierung mit polaren oder wasserlöslichen Substituenten reichen. Dabei stellen die Funktionalisierungen des C₆₀ das vielfältigste und breiteste Forschungsfeld dar. Auf diesem Gebiet konnten bereits gute Fortschritte erzielt werden ^[45,109].

Fullerene können über Einlagerungsverbindungen mit verschiedenen Substanzen in Wasser in Lösung gebracht werden. Die Verwendung von Cyclodextrinen oder Calixarenen hat sich dabei bewährt. Auch über die Einlagerung in künstliche Membranen oder Polymere sowie über die Bildung kolloidaler Systeme durch Stabilisatoren wie Alkylammoniumhalogeniden oder Natriumdodecylsulfat, konnte die Löslichkeit des C₆₀ in Wasser deutlich erhöht werden (Konzentrationen bis zu 4×10^{-5} M) ^[45,135].

Kolloidal disperse C₆₀-Wasserlösungen ohne stabilisierende Zusätze können durch Ultraschallbehandlung von C₆₀-haltigen Toluol/Wasser-Zweiphasensystemen erhalten werden. Durch Verdampfen des Toluols wird das C₆₀ in die Wasserphase überführt. Nach dieser Methode konnten schwach braune C₆₀-Wasserlösungen mit Maximalkonzentrationen von bis zu $2,2 \times 10^{-3}$ M, was einem Fullerengehalt von 1,6 mg/ml entspricht, hergestellt werden ^[135,136,137]. Im Gegensatz zu kristallinen C₆₀-Phasen, die durch Eindampfen von Benzollösungen erhalten werden, bestehen die Festphasen der C₆₀-Wasserlösungen aus kolloidalen Aggregaten mit Durchmessern zwischen 7 und 36 nm. Dies bestätigt die polydisperse kolloidale Natur der C₆₀-Wasserlösungen. Der kleinste in den Lösungen enthaltene Cluster besitzt einen Durchmesser von 3,4 nm und besteht aus 13 C₆₀-Molekülen. Der Durchmesser dieser Cluster ist um 0,4 - 0,5 nm größer, als aus theoretischen Berechnungen vorhergesagt. Die Vergrößerung wird auf im Cluster gebundene Wassermoleküle zurückgeführt. Da sie eventuell auch aus hydratisierten C₆₀-Molekülen aufgebaut werden, können die Cluster als kristalline Hydrate angesehen werden. Die zuvor in der Festphase der Lösung gefundenen Aggregate mit

Durchmessern von 7 bis 36 nm stellen ganzzahlige Vielfache dieser kleinsten Einheit dar. Folglich können die kolloidalen Partikel in den C₆₀-Wasserlösungen als fraktale Cluster, aufgebaut aus Aggregaten mit 3,4 nm Durchmesser beschrieben werden. Allerdings lässt die äußere Form der großen Aggregate darauf schließen, dass sie außer aus der kleinsten Cluster-einheit auch aus isolierten C₆₀-Molekülen aufgebaut sind. Diese können in hydratisierter Form in den C₆₀-Wasserlösungen nachgewiesen werden ^[136-138].

C₆₀-Wasserlösungen wurden bereits erfolgreich in biologischen und medizinischen Untersuchungen zur Deaktivierung von Viren und in der Krebsforschung eingesetzt ^[45,139,140].

Die bei den nukleophilen Additionen bereits angesprochenen Fullerenole stellen eine Verbindungsklasse dar, in der die Wasserlöslichkeit durch Funktionalisierung mit Hydroxygruppen erreicht werden konnte. Die Oberflächenbelegung in diesen Verbindungen ist dabei sehr unterschiedlich und reicht je nach Synthesemethode von Mono- bis zu Polyhydroxylierungen, was Auswirkungen auf die Wasserlöslichkeit der Verbindungen hat. Mit abnehmender Anzahl an OH-Gruppen nimmt auch die Wasserlöslichkeit ab ^[79,80,83,85]. Die ersten Fullerenole wurden durch Umsetzung von C₆₀ mit wässriger Säure oder durch Hydrolyse von an der Fullerenoberfläche gebundenen Carbonsäureestern hergestellt ^[141,142]. Inzwischen sind weitere Synthesemethoden bekannt. So lassen sich Fullerenole über alkalische Hydrolyse von Polynitrofullerenen ^[143,144], die Umsetzung von C₆₀ mit Peroxiden ^[84,88,144,145], durch Ringspaltung von Isoxazolinfullerenderivaten ^[86] oder über die Reaktion von C₆₀ mit Phenylhydrazinen und Natriumnitrit in wasserhaltigen Lösungsmitteln ^[87] herstellen. Die wichtigsten Synthesemethoden stellen allerdings die Hydrolyse von halogenierten Fullerenderivaten ^[85] und die Umsetzung mit Natron- oder Kalilauge dar ^[78,79].

Die Umsetzung einer C₆₀-haltigen Benzol- oder Toluollösung mit wässriger Natron- oder Kalilauge in Gegenwart des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) ergibt eine wasserlösliche Fullerenolfraktion. Die allgemeine Zusammensetzung dieses Produktes wird mit C₆₀(OH)₂₄₋₂₆ angegeben. Die Reaktion wird in Gegenwart von Luft-sauerstoff durchgeführt. Unter Luftabschluss verläuft sie sehr langsam und mit unbefriedigendem Ergebnis. Das erhaltene Produkt ist in Wasser unlöslich und weist weniger als zehn Hydroxygruppen pro Molekül auf ^[79]. Sauerstoff spielt also eine entscheidende Rolle bei der Bildung der wasserlöslichen Fraktion. Mechanistische Betrachtungen umfassen sowohl die Anbindung des Sauerstoffs an das Fulleren während der Reaktion als auch die Erzeugung eines Radikals am hydroxylierten C₆₀ durch den Luftsauerstoff. Beide Annahmen werden durch spektroskopische und magnetische Untersuchungen gestützt. Aus spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass neben den Hydroxygruppen auch Carbonyl- und

Epoxygruppen an der Fullerenoberfläche gebunden sind ^[79-84,88,146,147]. Außerdem erwiesen sich die über diese Synthesemethode dargestellten Fullerenole als paramagnetisch. Sie stellen folglich strukturell und elektronisch heterogene Radikalanionen des C₆₀ dar. Aus XPS-Messungen wurde ihre allgemeinen Zusammensetzung zu Na_n⁺[C₆₀O_x(OH)_y]ⁿ⁻ mit n = 2 - 3, x = 7 - 9 und y = 12 - 15 bestimmt. Bei den durch alkalische Hydrolyse dargestellten wasserlöslichen Fraktionen handelt es sich also um salzartige Strukturen ^[80,85].

Die Hydrolyse halogenierter Fullerenderivate ermöglicht die Darstellung von Fullerenolen mit definierter Zusammensetzung. Die kontinuierliche Behandlung von C₆₀Br₈ und C₆₀Br₂₄ mit Wasser in Dioxan führt unter vollständiger Bromsubstitution zur Bildung von Fullerenolen mit den durchschnittlichen Zusammensetzungen C₆₀(OH)₁₀ und C₆₀(OH)₂₆. Diese weisen keine ionische Struktur auf, sind aufgrund dessen aber auch schwer in Wasser löslich oder sogar unlöslich. Die hohe Wasserlöslichkeit der Fullerenole wurde fälschlicherweise auf die Hydroxygruppen anstatt auf die ionische Struktur zurückgeführt. Die alkalische Hydrolyse der halogenierten Fullerenderivate ergibt die bekannten salzartigen wasserlöslichen Fullerenolstrukturen ^[85].

Die genaue Anordnung der Hydroxygruppen auf der C₆₀-Oberfläche ist unbekannt und seit Jahren Gegenstand der Diskussion. Vor allem die optischen Eigenschaften der Fullerenole sind stark von der exakten Verteilung der Substituenten auf der Oberfläche abhängig. In den letzten Jahren waren die Fullerenole daher häufig Studienobjekt theoretischer Untersuchungen. Aus diesen geht hervor, dass die stabilsten Strukturen gebildet werden, wenn sich die Hydroxygruppen nicht gleichmäßig sondern in kleinen, nichtverbundenen Inseln, höchstwahrscheinlich unter Bildung einer Cyclopentadienstruktur, auf der Oberfläche anordnen, sodass eine Stabilisierung über Wasserstoffbrückenbindungen möglich ist. Die Anbindung von Sauerstoffatomen über Epoxy- oder Carbonylgruppen erfolgt dabei an dem von OH-Gruppen unbedeckten Bereich der Fullerenoberfläche und in möglichst großer Entfernung zu den hydroxylierten Regionen. Dies weist auf die Existenz abstoßender Wechselwirkungen zwischen den O- und OH-Gruppen hin und führt zur Bildung von wohldefinierten Domänen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf der Oberfläche. Mit steigender Anzahl an Hydroxygruppen und steigendem Sauerstoffgehalt nimmt die Stabilität der erhaltenen Strukturen ab und resultiert häufig in offenen Strukturen ^[80-84,146].

Die wasserlöslichen Fullerenolverbindungen wurden bereits in biologischen und medizinischen Anwendungen eingesetzt, zeigten dort aber nur eine geringe oder gar keine Zytotoxi-

zität^[45]. Schwach hydroxylierte Fullerenole wurden zur Bildung von Langmuir-Blodgett-Filmen verwendet^[88].

Zahlreiche, in wässrigem Medium lösliche Fullerenderivate konnten über die Funktionalisierung von Methanofullerenen oder Fulleropyrrolidinen mit polaren Seitenketten zugänglich gemacht werden. Die Art der Seitenketten ist dabei sehr vielfältig. Sie decken mit polaren funktionellen Gruppen, wie Carbonsäure- oder Aminofunktionen, Peptid- und Glykolketten, Dendrimeren und wasserlöslichen Polymeren oder einer Kombination aus diesen Strukturelementen ein sehr weites Gebiet ab^[11,54,62,105].

Eine der einfachsten dieser Verbindungen ist das wasserlösliche Trismalonsäureaddukt **47**, das eine sehr vielversprechende biologische Aktivität unter anderem als Radikalfänger zeigt (Abbildung 25)^[45,110,148].

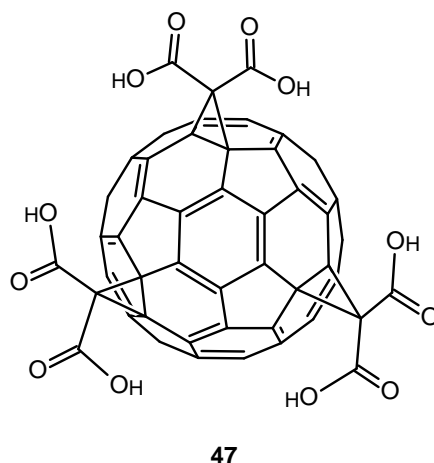


Abbildung 25: Wasserlösliches Trismalonsäureaddukt **47** des C₆₀.

Die Funktionalisierung mit Peptidketten oder mit speziellen funktionellen Gruppen, die Wechselwirkungen mit biologischen Strukturen, z. B. Proteinen oder RNA/DNA, eingehen können, hat in den letzten Jahrzehnten sehr viele Derivate **48 - 50** hervorgebracht, die schon erfolgreich in die entsprechenden Strukturen eingebaut werden konnten (Abbildung 26)^[52,110,149,150,151,152,153].

Die höchste Wasserlöslichkeit konnte bisher allerdings mit Fullerenderivaten erreicht werden, die mit Dendrimeren funktionalisiert wurden. Auf diese Weise konnten Konzentrationen von bis zu 34 mg/ml in Wasser bei pH = 7,4 und 254 mg/ml in alkalischen Lösungen bei pH = 10 erreicht werden ^[155].

35

der Oberfläche negativ beeinflusst. Mit steigender Anzahl an gesättigten Doppelbindungen nehmen diese deutlich ab ^[45,51,156,157].

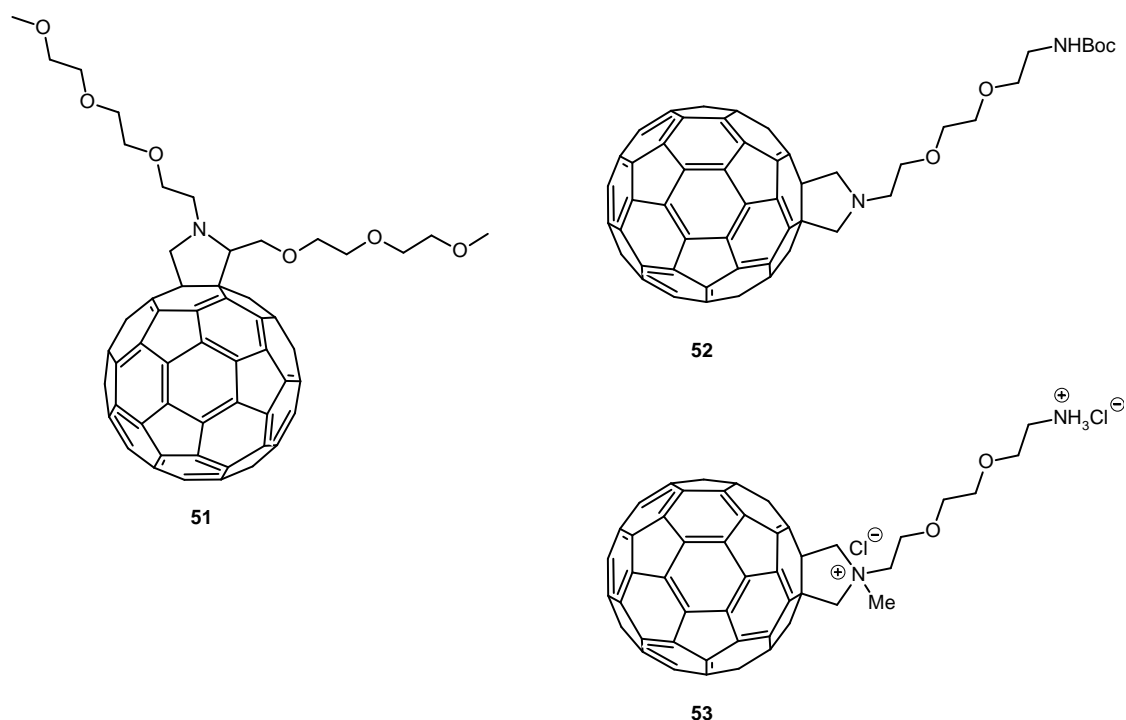


Abbildung 27: Amphiphile Fullerenderivate, funktionalisiert mit Glykolen **51** und terminalen Aminofunktionen **52** oder als Ammoniumsalze **53**.

2.4 Anwendungen des C₆₀ und seiner Derivate

Ihre umfangreichen physikalischen, chemischen, elektronischen und optischen Eigenschaften haben C₆₀ und seine Derivate zu vielseitigen Komponenten in zahlreichen technologischen Bereichen werden lassen. Die größten Anwendungsgebiete finden sich im biologisch-medizinischen Bereich, in den Materialwissenschaften und bei der Entwicklung neuartiger elektronischer und optischer Bauteile. Ihre schlechte Löslichkeit und Schwierigkeiten bei der Verarbeitung stehen in vielen Fällen einer breiteren Anwendung noch entgegen ^[45,64].

Die Aufnahme, Verteilung und die Ausscheidung der Fullerene im Organismus sind zusammen mit ihrer Giftigkeit von grundlegender Wichtigkeit für die biologischen Anwendungen. Zur Bewertung der Toxizität wurden zahlreiche Studien *in vitro* und *in vivo* durchgeführt. Tests ergaben, dass C₆₀ und seine Derivate die Zelldifferenzierung und –proliferation wirksam

vermindern können. *In vitro*- und *in vivo*-Untersuchungen an Mäusen zeigten eine schädigende Wirkung des C₆₀ auf Zellen des Mittelhirns und Embryonen. Die Fullerenverbindungen reichern sich nach der Gabe in der Leber an. Die Ausscheidung erfolgt in den meisten Fällen sehr langsam. Einige Fullerenderivate zeigten akute Toxizität. Für Fullerenole wurde in Untersuchungen an Mäusen und Ratten ein DL₅₀-Wert von 1,2 g/kg Körpergewicht gefunden. *In vivo*-Studien wiesen darauf hin, dass Fullerenole mikrosomale Enzyme und die Aktivität bestimmter Monooxygenasen unterdrücken können ^[45].

C₆₀ und seine Derivate besitzen starke antioxidierende und antivirale Eigenschaften. Da sie in der Lage sind, Zellwände zu passieren und damit in Zellen einzudringen, stellen sie aussichtsreiche Kandidaten für die Bekämpfung viraler Erkrankungen und die Krebstherapie dar. Einige Fullerenderivate zeigen eine vielversprechende Antikrebs- und Antitumoraktivität. Die Eigenschaft, unter Bestrahlung Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, führt in den Zellen zur DNA-Spaltung, welche für die beobachtete Zytotoxizität vieler Fullerenderivate verantwortlich ist. *In vitro*-Untersuchungen an HeLa S3-Tumorzellen und *in vivo*-Tests mit Fibrosarkomen und Lungenkarzinomen in Mäusen zeigten eine hohe Zytotoxizität verschiedener Fullerenverbindungen unter Bestrahlung mit erfolgversprechenden Ergebnissen bezüglich der Unterdrückung des Tumorwachstums und der Tumornekrose ^[45,140,158].

Vielversprechende Ergebnisse wurden durch die photodynamische Therapie auch bei der Deaktivierung von Viren erzielt ^[45,139].

Fullerene hemmen eine Vielzahl verschiedener Enzyme. Das bekannteste und hoffnungsvollste Beispiel stellt dabei die Hemmung der HIV-1-Protease dar. Aus Experimenten ist bekannt, dass C₆₀ in der Lage ist, die Aktivität der HIV-Protease zu unterdrücken. Theoretische Berechnungen zeigen, dass Fullerene in die hydrophobe Kavität des Enzyms eingelagert werden können. Die Anlagerung des Fullereins an dieser Position verhindert wahrscheinlich die Wechselwirkung zwischen der Protease und dem Virus. Entsprechende Fullerenderivate, die speziell an dieser Position anbinden können, konnten bereits synthetisiert werden ^[45,47,48,50,158].

Aufgrund ihrer antioxidativen Eigenschaften und ihrer hohen Reaktivität gegenüber freien Radikalen werden C₆₀ und seine Derivate erfolgreich bei der Neuroprotektion und zur Unterdrückung der Apoptose durch freie Radikale eingesetzt ^[45,110].

In ersten Tests wurde gefunden, dass wasserlösliche Fullerenderivate aktiv gegenüber einer Vielzahl an Mikroorganismen sind ^[45,49,110,158]. Interessante Ergebnisse wurden bei *Mycobac-*

terium avium und *Mycobacterium tuberculosis* erzielt, deren komplettes Wachstum unterdrückt werden konnte. Der Mechanismus der Deaktivierung ist über die Destabilisierung der Zellwand durch die Einlagerung der Fullerenverbindung erklärbar ^[158].

Weitere Verwendung finden Fullerenderivate in der Nuklearmedizin oder Magnetresonanztherapie als Radiotherapeutika oder Kontrastmittel ^[45].

Neben den biologisch-medizinischen Anwendungen haben Fullerenderivate in den letzten Jahren breite Anwendung in der Entwicklung elektronisch leitender Bauteile, vor allem für Energiespeichersysteme und die Photovoltaik, gefunden. Neben der Verwendung bekannter Fullerenderivate, wie z. B. C₆₀-PCBM ^[159], das in der Entwicklung organischer Solarzellen eine wichtige Komponente darstellt ^[44], wurden zu diesem Zwecke zahlreiche Donor-Akzeptor-Verbindungen synthetisiert. Die dafür verwendeten Donoreinheiten sind sehr vielfältig und umfassen Aromaten, Porphyrine, Phthalocyanine, Rotaxane, Tetrathiafulvalene, Rutheniumkomplexe und Ferrocene. Diese Verbindungen haben in verschiedenen Anwendungen Verwendung als Energiespeicher, zur Energieumwandlung oder zur Simulation künstlicher Photosynthese gefunden ^[40-44,64,108,109,115].

Ein mit diesen Anwendungen eng verbundenes Forschungsfeld ist die Einbindung des C₆₀ und seiner Derivate in Polymere oder die Herstellung dünner Filme. Durch Mischung oder Einbau der Fullerenverbindungen in Polymere konnten elektro- und optisch aktive Polymere hergestellt werden, die exzellente Materialien für Photovoltaikbauteile darstellen ^[44,64,160].

Die Herstellung dünner Filme mit Fullerenen ist von großem Interesse, da sich über diese Technik die Fullereneigenschaften durch Oberflächenbeschichtung auf verschiedene Materialien übertragen lassen. Zum Aufbau der Filme werden hauptsächlich die Langmuir-Blodgett-Techniken und selbstorganisierende Monolayer benutzt, da diese zu geordneten Strukturen führen ^[43,64,88,161,162].

Auch die Herstellung flüssigkristalliner Materialien mit Fullerenkomponenten wurde bereits berichtet ^[64].

2.5 Aufgabenstellung: Funktionalisierung von Fullerenen mit Farbstoffen für biologische Anwendungen

Die Anwendungsmöglichkeiten für Fullerene in biologischen und medizinischen Untersuchungen sind sehr vielfältig. Auf den Gebieten der Krebsforschung und der Erforschung und Bekämpfung viraler Erkrankungen konnten in den letzten Jahrzehnten Fortschritte erzielt werden. Zahlreiche wohldefinierte Fullerenverbindungen, die an spezielle Anwendungen angepasst wurden, konnten synthetisiert und in die entsprechenden biologischen Systeme eingebaut oder ihre Wirkung auf diese Systeme getestet werden ^[45,110,158].

Obwohl seit längerem bekannt ist, dass Fullerene Zellmembranen passieren und mit Enzymen und DNA wechselwirken können, ist der Mechanismus der Wechselwirkung mit Zellmembranen nahezu unbekannt ^[45,110,158]. Es wurde daher über Methoden nachgedacht, den Weg des Fulleren in die Zelle sichtbar zu machen. Die Verfolgung der Fullerene in biologischen Systemen geschah bisher über radioaktive Markierung oder indirekt, z. B. über Messung des Singulett-Sauerstoffgehaltes nach Bestrahlung ^[45]. Hoffnungen werden daher in die Funktionalisierung mit Fluoreszenzfarbstoffen gesetzt. C₆₀ zeigt zwar eine eigene Fluoreszenzemission zwischen $\lambda(\text{em}) = 600$ und 800 nm, diese ist aber ausgesprochen schwach und daher zur Detektion in biologischen Systemen ungeeignet ^[163,164,165,166]. Die Anbindung eines entsprechenden Farbstoffes sollte die Detektion in diesen Systemen möglich machen. Obwohl die Funktionalisierung mit Farbstoffen, wie Fluorescein-5-isothiocyanat (FITC) oder Spiropyran, in der Chemie der Kohlenstoffnanoröhren eine erprobte Methode darstellt ^[167,168,169,170], sind aus der Fullerenchemie nur wenige Beispiele bekannt. Diese umfassen Verbindungen mit Porphyrinen, Tetrathiafulvalenen oder auch Fluorescein ^[40,42,43,171]. Diese Verbindungen sind allerdings gute Donor-Akzeptor-Systeme und werden daher für die Entwicklung optischer und elektronischer Bauteile verwendet. Die Verwendung in biologischen Systemen spielte bisher keine Rolle.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese polarer, Farbstoff-funktionalisierter Fullerenverbindungen. Diese sollen im Rahmen biologisch-medizinischer Anwendungen bevorzugt in der Krebsforschung und bei der Bekämpfung viraler und bakterieller Erkrankungen Verwendung finden. Die Funktionalisierung der Fullerene mit Fluoreszenzfarbstoffen ist mit der Hoffnung verbunden, die Verbindungen in biologischen Systemen, wie z. B. Zellen, besser lokalisieren zu können und Aufschlüsse über die Wechselwirkungen mit Zellbestandteilen zu erhalten. Die Aufklärung dieser Mechanismen spielt für die Synthese maßgeschneiderter Fullerenderivate eine bedeutende Rolle.

Zur Funktionalisierung wurden verschiedene Farbstoffe ausgewählt, deren Fluoreszenzemission in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen des Spektrums auftritt (Abbildung 28). Es soll dabei geprüft werden, ob sich die Fluoreszenzeigenschaften der Farbstoffe auf die Fullerenderivate übertragen lassen und somit eine Anpassung an spezielle Anforderungen möglich ist. Durch die Auswahl geeigneter, funktionalisierter Fullerenderivate sollen vor allem über Amidbildungsreaktionen stabile Systeme dargestellt werden.

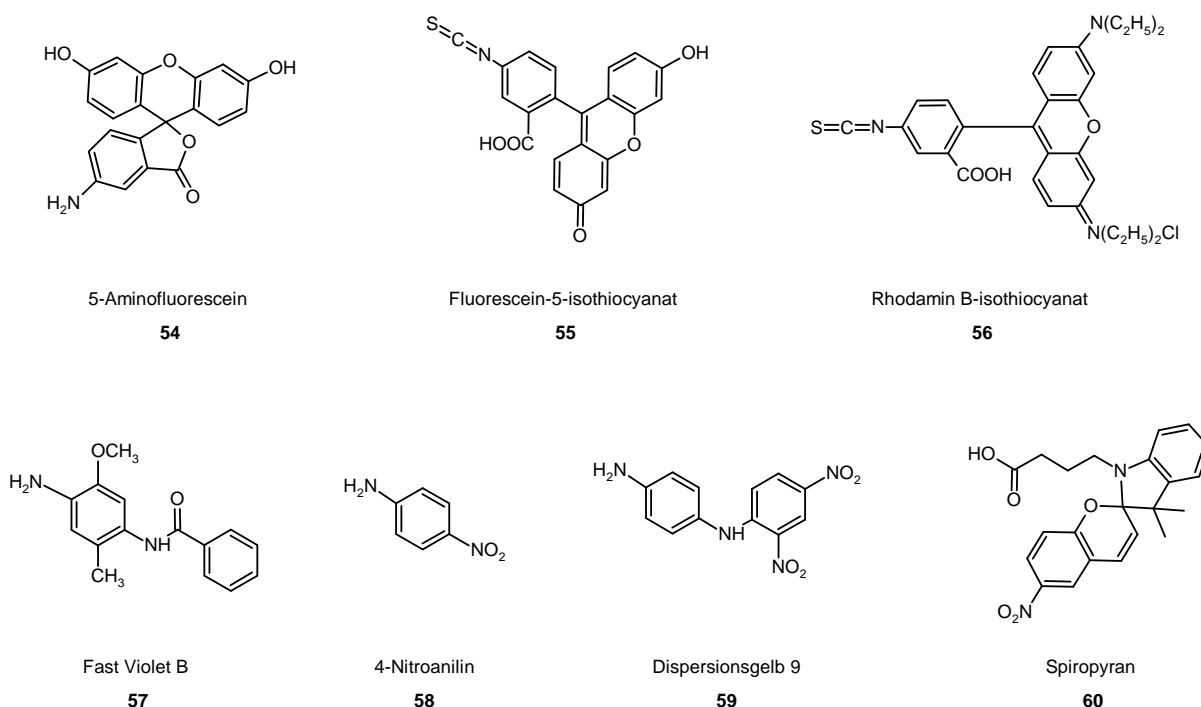


Abbildung 28: Übersicht über die ausgewählten Farbstoffe.

Ein weiterer Aspekt für die Auswahl der mit Nitrogruppen funktionalisierten Farbstoffe ist die Möglichkeit, durch Bestrahlung gezielt Elektronentransfer- oder Radikalbildungsprozesse in

den biologischen Systemen anregen zu können und ihre Auswirkungen auf die Umgebung studieren zu können.

Mit der Funktionalisierung durch Farbstoffe wird gleichzeitig die Hoffnung verknüpft, die Wasserlöslichkeit oder die Löslichkeit in polaren Medien zu erhöhen, ein trotz vieler Fortschritte immer noch ungelöstes Problem. Durch den zusätzlichen Einbau polarer Gruppen, z. B. von Aminoglykolen, sollte eine Kombination aus Farbstoffmarkierung und Erhöhung der Löslichkeit möglich sein und zu neuen, vielseitigen und maßgeschneiderten Fullenderivaten für biologische Anwendungen führen.

3 Präparativer Teil

3.1 Funktionalisierung verschiedener Fullerencarbonsäuren und Carbonsäurederivate mit 5-Aminofluorescein

Fullerenverbindungen haben in den letzten Jahrzehnten vielseitige Anwendungen in der medizinischen Forschung und Technik gefunden. Die Methanofullerene und Fullerypyrrolidine stellen in diesem Zusammenhang wichtige Verbindungsklassen dar. Die Bandbreite ihrer Ausgangsmaterialien ist sehr vielfältig, was einen großen Umfang an Reaktionen ermöglicht. Über die Synthese dieser Verbindungen und der entsprechenden Seitenkettenreaktionen konnte nahezu jede funktionelle Gruppe in das C₆₀ eingeführt werden ^[11,45,64].

Carbonsäuren und ihre Derivate spielen in der belebten Natur als Bestandteil und grundlegendes Strukturmerkmal von Proteinen, Fetten oder Duftstoffen eine bedeutende Rolle. In der organischen Synthesechemie und der Naturstoffsynthese sind Carbonsäuren wichtige Bausteine zum Aufbau und zur weiteren Funktionalisierung zahlreicher Verbindungen. So lassen sich über Veresterung oder Amidbildung neue Strukturen erzeugen und je nach Ausgangsverbindung weitere Funktionalitäten in Moleküle einführen. Aufgrund der hohen Polarität der Carboxylgruppe ist eine Vielzahl an Carbonsäuren in polarem und wässrigem Medium löslich. Die Funktionalisierung von C₆₀ mit einer Carbonsäurefunktion stellt auf dieser Grundlage eine vielversprechende Methode zur Erhöhung der Löslichkeit und zur weiteren Funktionalisierung dar. Der Gedanke an Fullerencarbonsäuren entstand aus dem Vorhaben, Fullerene durch Funktionalisierung mit Peptidketten besser an biologische Anwendungen anzupassen und ihre biologische Aktivität gezielter untersuchen zu können.

Eine der ersten Fullerencarbonsäuren wurde von Prato *et al.* durch Hydrolyse eines *tert*-Butylesters **61** hergestellt, der aus der Umsetzung von [4-(*tert*-Butoxycarbonyl)phenyl]diazomethan und C₆₀ gewonnen wurde. Über die Umwandlung in das entsprechende Carbonsäurechlorid und die anschließende Umsetzung mit einer Peptidsequenz konnte das erste Fulleropeptid **49** synthetisiert werden. Die in dieser Reaktionssequenz als Produkt enthaltene Fullerencarbonsäure **62** stellt also eine zur weiteren Funktionalisierung geeignete Verbindung dar (Abbildung 29). Die Hoffnung, durch die Funktionalisierung eine verbesserte Löslichkeit in

polaren Lösungsmitteln zu erreichen, erfüllte sich allerdings nicht. Die Carbonsäure **62** zeigte sich in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur in Pyridin konnte eine für die Charakterisierung nötige Löslichkeit erzielt werden. Die Carboxylgruppe wurde in die Verbindung **62** als Benzoessäureanaloga eingeführt und ist damit nicht direkt an der Methylenbrücke des Methanofullerens **62** gebunden^[101].

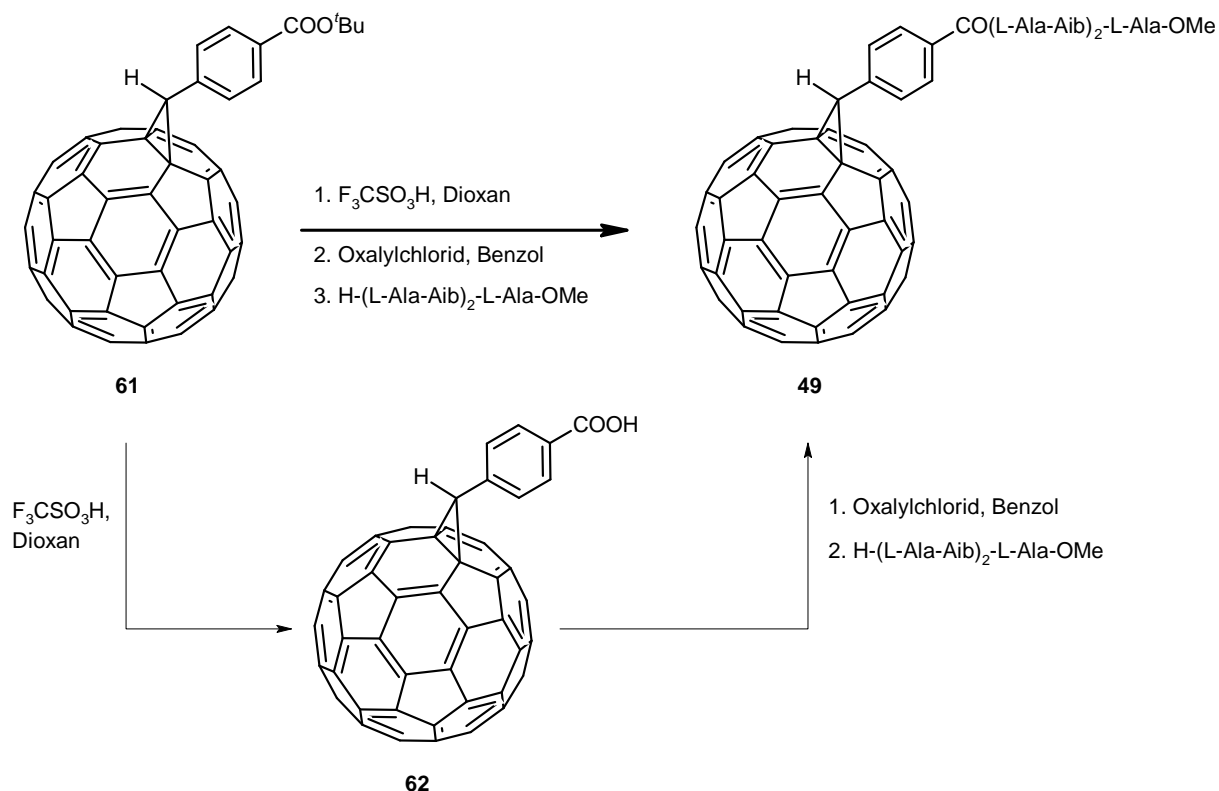


Abbildung 29: Darstellung der ersten Fullerencarbonsäure **62** und des ersten Fulleropeptids **49**.

Eine Fullerencarbonsäure, bei der sich die Carboxylgruppe unmittelbar an der Methylenbrücke befindet, wurde von Diederich *et al.* Synthetisiert^[105]. Die Synthese erwies sich zunächst als schwierig. Die Hydrolyse des entsprechenden Ethylesters **63** schlug fehl (Abbildung 30). Dies wurde darauf zurückgeführt, dass das sterisch anspruchsvolle Fulleren aufgrund seiner Größe den nukleophilen Angriff an der Estercarbonylgruppe behindert. Aus Modelluntersuchungen ging zusätzlich hervor, dass das entstehende Oxoanion bei dem nukleophilen Angriff in die π -Elektronenwolke des Fullerens gezwungen wird. Dies führt zu einem energetisch sehr hoch liegenden und damit für den Reaktionsablauf ungünstigen Übergangszustand. In der Hoffnung, die vom Fulleren weiter entfernte Esterfunktion selektiv hydrolysieren zu können, wurde der Ethylester **63** durch den Diester **64** ersetzt. Aus dieser

Verbindung konnte durch Umsetzung mit BBr_3 in Benzol die gewünschte Fulleren-carbonsäure **65** erhalten werden (Abbildung 30).

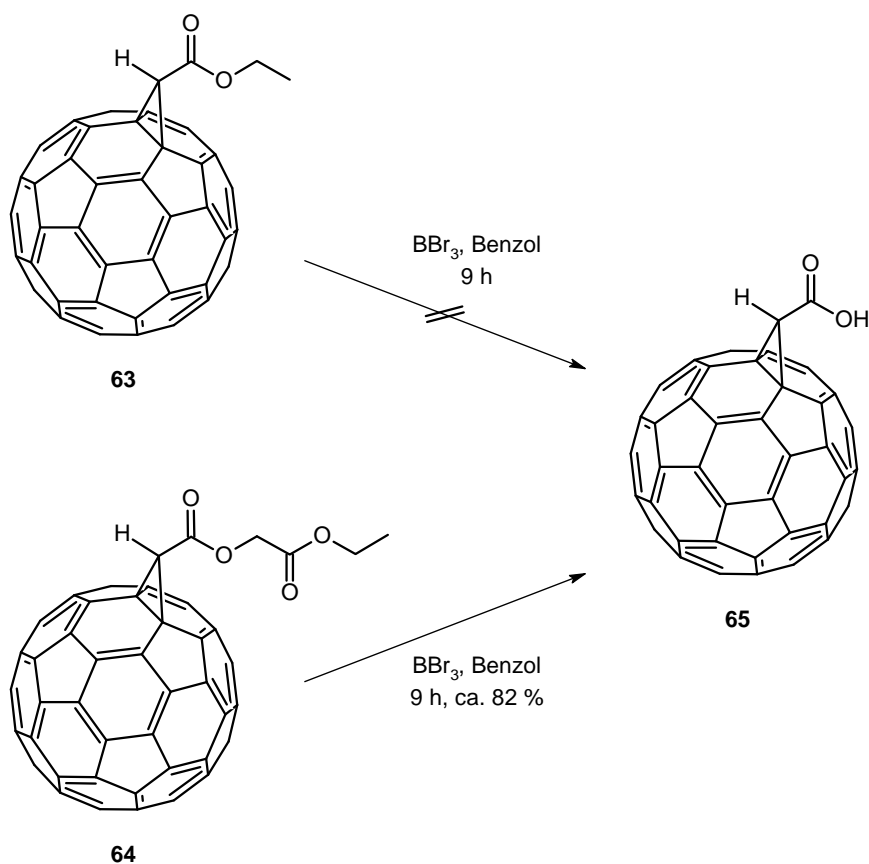


Abbildung 30: Darstellung der Carbonsäure **65** nach Diederich *et al.*

Der *tert*-Butylester **67** kann leicht über die Reaktion von C₆₀ mit *tert*-Butyldiazoacetat **66** hergestellt werden (Abbildung 31). Die Umsetzung des *tert*-Butylesters **67** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol ergab die Carbonsäure **65** in guter Ausbeute^[105]. Das entstehende Isomerengemisch wird anschließend durch Erhitzen in das thermodynamisch stabile [6,6]-Isomer überführt^[31].

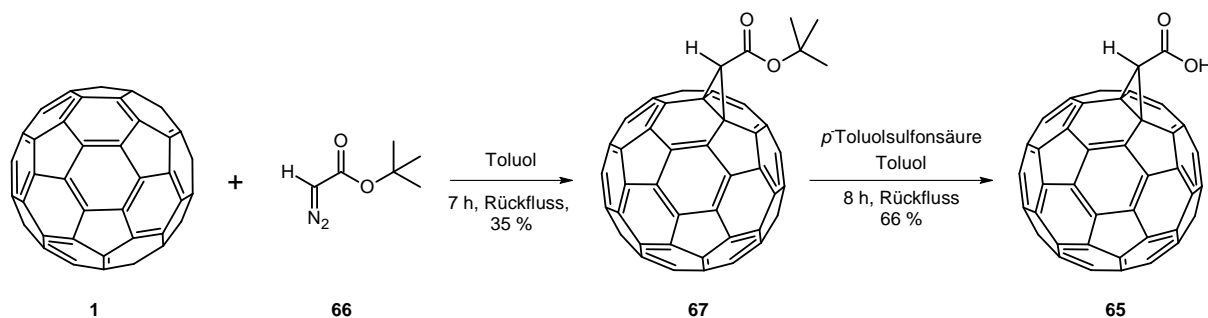


Abbildung 31: Darstellung der Carbonsäure **65** über den *tert*-Butylester **67**.

In DCC-Kopplungsreaktionen wurde die Carbonsäure **65** mit verschiedenen Reagenzien umgesetzt. Veresterungen mit Ethanol oder Diethylenglykolmonomethylether sind ebenso möglich wie Amidbildung durch Reaktion mit verschiedenen Aminosäuren. In den meisten Fällen konnte durch die weitere Funktionalisierung eine Erhöhung der Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erzielt werden. Die Carbonsäure selbst zeigt geringe Löslichkeit in Brom- oder 1,2-Dichlorbenzol. In allen weiteren organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich^[105]. Das Lösungsverhalten entspricht damit der von Prato *et al.* synthetisierten Carbonsäure **62**^[101].

Trotz der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stellt die Fullerenecarbonsäure **65** ein gutes Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit Verbindungen mit Aminofunktionen unter Bildung von Amiden dar. Die Reaktion mit einem Phenylalaninderivat **68** ergab das gut in Chloroform lösliche Amid **69** in 80 %iger Ausbeute (Abbildung 32)^[105].

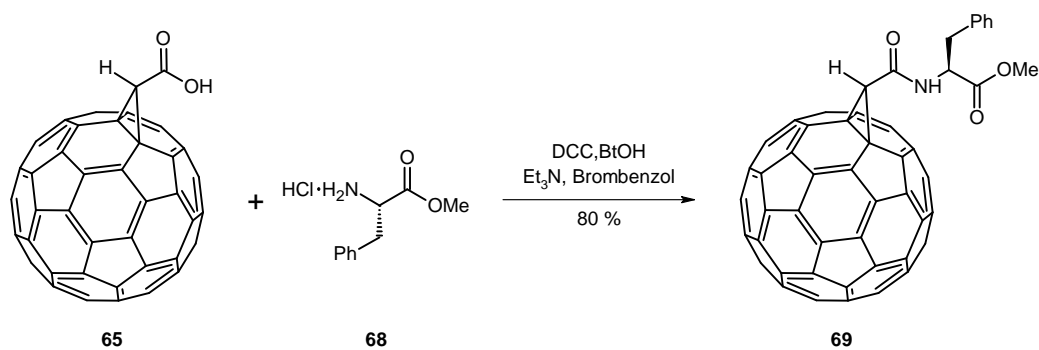


Abbildung 32: Umsetzung der Fullerenecarbonsäure **65** mit einem Phenylalaninderivat **68**.

Die Umsetzung mit 5-Aminofluorescein **54** sollte eine gute Möglichkeit zur Funktionalisierung von Fullerenen mit Fluoreszenzfarbstoffen darstellen. Die ersten Umsetzungen mit der Carbonsäure **65** mit *N*-Ethyl-*N'*-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) als Kopplungsreagenz in DMF brachten kein Ergebnis. Die gewünschte Verbindung **70** konnte nicht

erhalten werden. In der Folge wurde ein Wechsel der Reagenzien vorgenommen. Das EDC als Kopplungsreagenz wurde durch *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 1-Hydroxybenzotriazol (BtOH) ersetzt, um eine bessere Aktivierung der Carbonsäure zu erreichen. Die Reaktion wurde unter Basenkatalyse mit Triethylamin in 1,2-Dichlorbenzol durchgeführt (Abbildung 33).

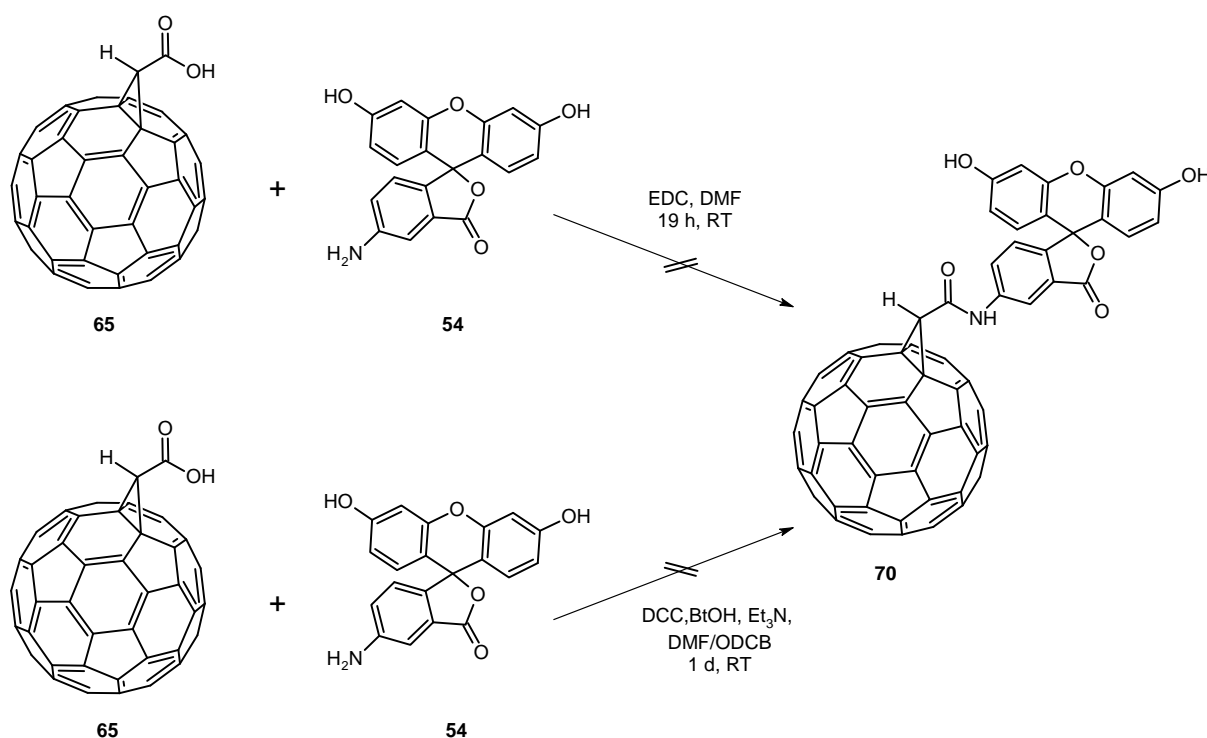


Abbildung 33: Synthesewege zur Darstellung des Fluorescein-funktionalisierten Fulleren **70**.

Das Aminofluorescein **54** wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit in 1,2-Dichlorbenzol gelöst in DMF zugesetzt. Die Reaktionsverfolgung mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie zeigte in zwei Ansätzen die Entstehung des gewünschten Fluorescein-funktionalisierten Fulleren **70**. Eine säulenchromatographische Isolierung des Produktes schlug allerdings fehl. Ob das geringe Vorhandensein in der Reaktionslösung, eine Stabilisierung durch das Lösungsmittel, die Instabilität gegenüber Kieselgel, eine allgemeine Instabilität des Produktes aufgrund der Nähe zweier sterisch anspruchsvoller Gruppen oder das Laufverhalten dafür ausschlaggebend waren, konnte nicht ermittelt werden. Eine Umwandlung der Carbonsäure **65** in das entsprechende Carbonsäurechlorid, um eine stärkere Aktivierung der Carboxylkomponente zu erreichen und infolgedessen die Ausbeute zu erhöhen, war nicht erfolgreich. Das Säurechlorid konnte aus der Umsetzung mit Oxalylchlorid nicht erhalten werden. Die

Synthesestrategie, die Fullercarbonsäure **65** als Ausgangsmaterial einzusetzen, wurde daraufhin verworfen.

Der sterische Anspruch sowohl des Fullererüsters als auch des Fluoresceins **54** und die damit verbundenen Wechselwirkungen zwischen beiden Gruppen könnten für eine stabile Anbindung des Fluoresceins **54** in so großer Nähe zum Fulleren ungünstig sein. Die Entstehung elektronisch ungünstiger Zustände während der Reaktion oder im Endprodukt könnte einen weiteren Punkt für einen negativen Reaktionsverlauf darstellen. Um zu überprüfen, ob eine Reaktion zwischen einer am Fulleren gebundenen Carbonsäurefunktion und dem Amino-fluorescein **54** grundsätzlich nicht möglich ist oder ob sterische Gründe für den negativen Verlauf der Reaktion verantwortlich sind, wurde der Einbau einer Brücke zwischen dem Fulleren und der Carboxylfunktion erwogen.

Eine Verbindung, die diese Voraussetzung erfüllt, ist C₆₀-PCBA **75**. Die Carbonsäure lässt sich aus dem Methylester C₆₀-PCBM **72** oder dem entsprechenden *tert*-Butylester **74** synthetisieren (Abbildung 34).

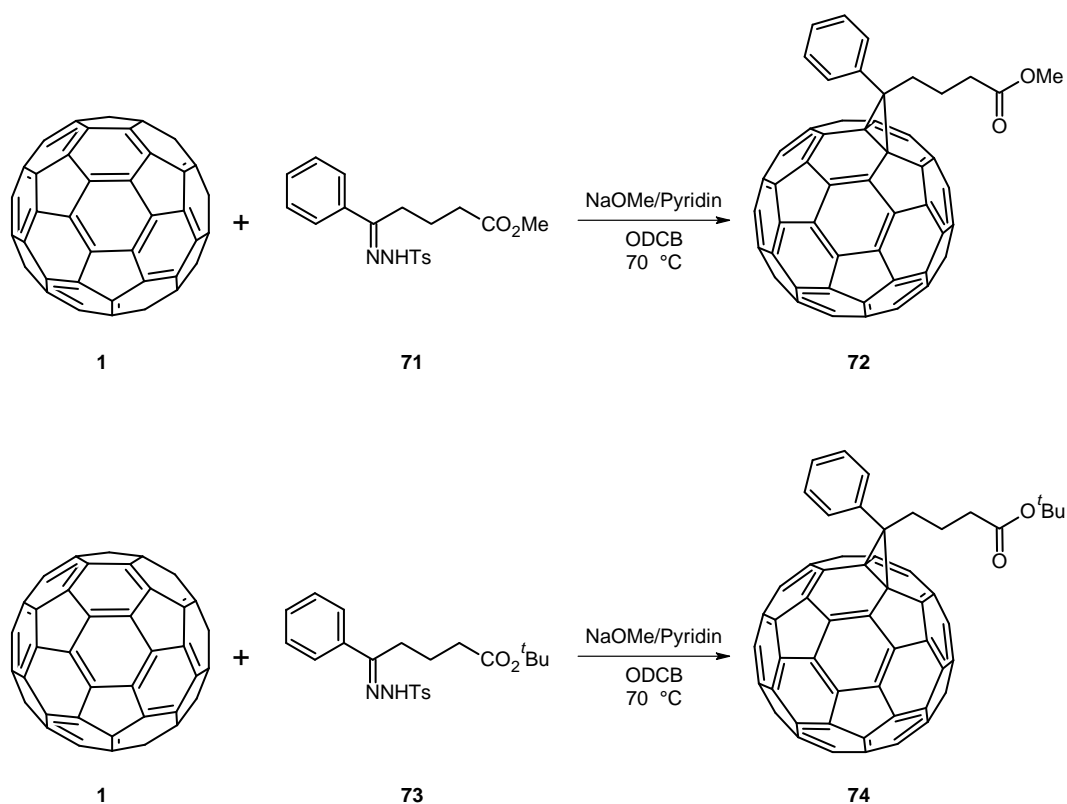


Abbildung 34: Darstellung des C₆₀-PCBM **72** und des *tert*-Butylesters **74**.

Beide Ester **72/74** können aus der Umsetzung des C_{60} mit dem entsprechenden Tosylhydrazon **71/73** als Isomerenmischung erhalten und durch Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere [6,6]-Isomer überführt werden (Abbildung 35) ^[159,172]. Die Carbonsäure **75** lässt sich aus dem *tert*-Butylester **74** thermisch oder durch saure Hydrolyse mit Trifluoressigsäure freisetzen (Abbildung 34). Die Umwandlung des Methylesters C_{60} -PCBM **72** in die Carbonsäure **75** erfordert drastische Bedingungen. Durch Zugabe von Trifluoressigsäure ist zwar die Isomerisierung des [5,6]- in das [6,6]-Isomer möglich, die Hydrolyse zur Carbonsäure **75** tritt unter diesen Bedingungen allerdings nicht ein ^[170]. Der Methylester **72** kann nur durch Umsetzung mit einer Mischung aus Eisessig und konzentrierter Salzsäure in die Carbonsäure **75** überführt werden (Abbildung 34). Die Reaktionsmischung muss dazu für bis zu 22 h am Rückfluss erhitzt werden. Die Reaktion verläuft quantitativ ^[159].

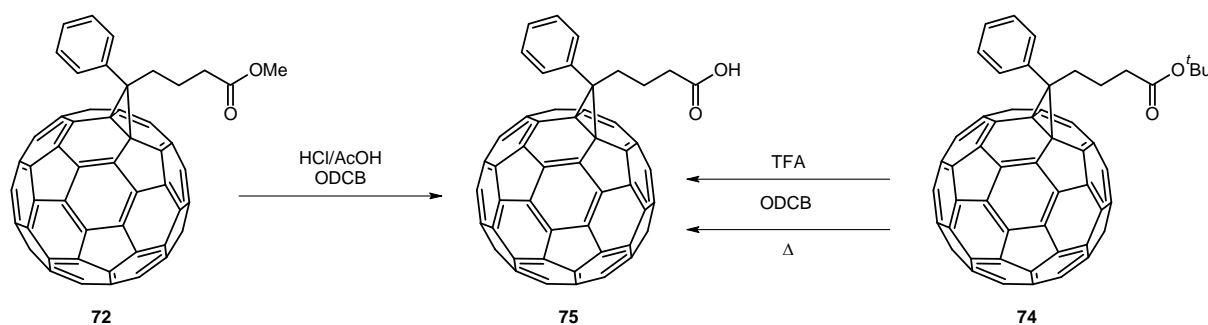


Abbildung 35: Ausgangsverbindungen zur Synthese der Fullerencarbonsäure C_{60} -PCBA **75**.

Die Carbonsäure C_{60} -PCBA **75** bestätigt den Trend, der zuvor von Prato und Diederich synthetisierten Fullerencarbonsäuren **62** und **65** ^[101,105]. Sie ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Schwache Löslichkeit wird in CS_2 und Pyridin sowie in Mischungen aus CS_2 , 1,2-Dichlorbenzol, Chlorbenzol oder Toluol und Essigsäure beobachtet ^[159]. Die Einführung der polaren Carboxylfunktion, um die Löslichkeit der Fullerenverbindungen zu erhöhen, scheint genau den gegenteiligen Effekt hervorzurufen. Sie führt eher zu einer Abnahme der Löslichkeit der Carboxylderivate. Dies wird auf die in Lösung auftretende Aggregation, vor allem aber auf die zusätzliche Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen zurückgeführt ^[51,159].

Die nicht isomerisierte C_{60} -PCBA **75** wurde trotz der Löslichkeitsprobleme mit 5-Aminofluorescein **54** in 1,2-Dichlorbenzol unter Basenkatalyse umgesetzt. Die Darstellung der Säure C_{60} -PCBA **75** erfolgte in diesem Falle aus dem Methylester C_{60} -PCBM **72** ^[159]. Die Carbonsäure **75** wurde zunächst mit DCC und BtOH aktiviert, anschließend mit 5-Aminofluores-

cein **54** in DMF versetzt. Nach Zugabe von Et₃N wurde die Reaktionsmischung für sechs Tage bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss gerührt, um eventuelle photochemische Reaktionen zu unterbinden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ergab das gewünschte Produkt **76** als schwarzen Feststoff in 60 % Ausbeute (Abbildung 36).

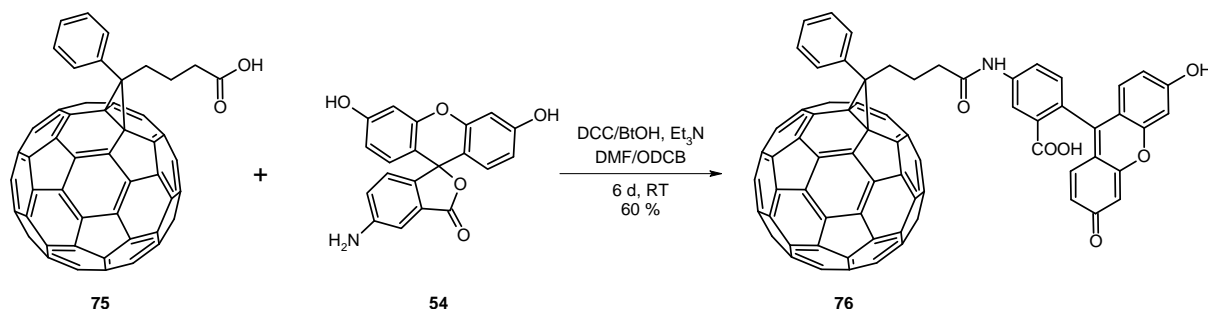


Abbildung 36: Umsetzung von C₆₀-PCBA **75** mit 5-Aminofluorescein **54**.

Aufgrund der zuvor nicht erfolgten Isomerisierung wurde das Fluorescein-funktionalisierte Fulleren **76** als Isomerengemisch aus [5,6]- und [6,6]-Isomeren erhalten. Das Erhitzen in Säure zur Darstellung der Carbonsäure **75** ist wider Erwarten für eine vollständige Isomerisierung zum [6,6]-Produkt nicht ausreichend. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt deutlich die Signale beider Isomere. Aufgrund der Vielzahl an Signalen im Aromaten- und Fullerenbereich des Spektrums und der Überlappungen von Fulleren- und Farbstoffsignalen war eine genaue Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Isomeren nicht möglich. Da bei der C₆₀-PCBM-Synthese selektiv das [5,6]-Isomer gebildet wird, in dem der Phenylsubstituent über dem Fünfring angeordnet ist, wird davon ausgegangen, dass diese Anordnung in der Fluorescein-funktionalisierten [5,6]-Verbindung beibehalten wurde^[159]. Eine Überprüfung dieser Hypothese über das ¹³C-NMR-Spektrum war, wie bereits erwähnt, nicht möglich. Eine chromatographische Trennung beider Isomere gelang aufgrund des identischen Laufverhaltens nicht.

Die Fluorescein-funktionalisierte Verbindung **76** zeigt die typischen Fullereneigenschaften. Die Löslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln konnte leicht erhöht werden. So lässt sich eine gute Löslichkeit in Chloroform und Toluol/Ethylacetat 1 : 1 beobachten. Nach Behandlung im Ultraschallbad und Filtration konnte eine minimale Löslichkeit in Ethanol nachgewiesen werden, in Wasser ist die Verbindung **76** vollständig unlöslich. Die beste Löslichkeit zeigt sich allerdings analog dem C₆₀ in Toluol. Über die Anbindung des Fluoresceins **54** konnte die Polarität folglich zwar leicht, aber nicht signifikant erhöht werden.

Bei der Reaktionsverfolgung mittels Dünnschichtchromatographie wurde unter UV-Licht keine Fluoreszenz des Produktes **76** beobachtet. Um zu überprüfen, ob bei dieser Verbindung eine Fluoreszenzlöschung auftritt, wurde die Probe mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Messungen wurden im Feststoff und in Toluol bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$, im Feststoff auch bei $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Verbindung zeigte im Feststoff eine Fluoreszenzemission bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 530 \text{ nm}$. In Toluol gelöst, war die Emission bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 507 \text{ nm}$ zu beobachten. Die zunächst vermutete Fluoreszenzlöschung bestätigte sich damit nicht (Abbildung 37).

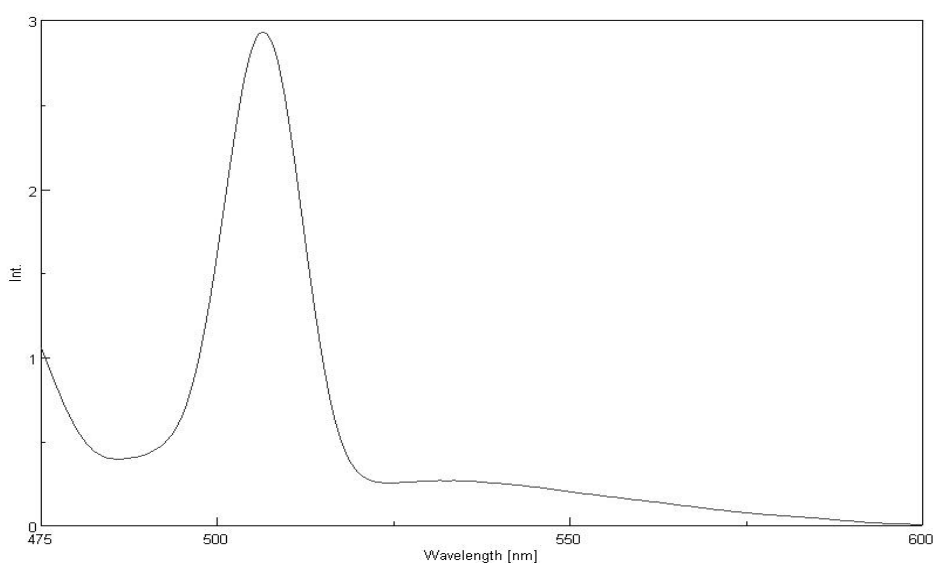


Abbildung 37: Fluoreszenzspektrum der Verbindung **76** in Toluol, Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 507 \text{ nm}$.

Eine synthetische Alternative zur Aktivierung einer Carbonsäure durch Reagenzien wie EDC/NHS oder DCC/BtOH stellt die Verwendung eines Carbonsäurederivats dar. Vor allem Carbonsäurehalogenide, die mit dem Halogenid über eine sehr gute Abgangsgruppe verfügen, sind sehr aktive Substanzen in Carbonylreaktionen. Eine weitere Aktivierung ist bei den Carbonsäurehalogeniden für gewöhnlich nicht nötig.

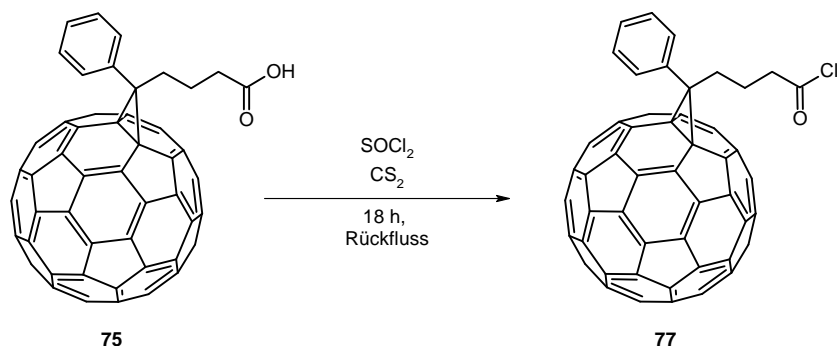


Abbildung 38: Darstellung des Carbonsäurechlorids C₆₀-PCBCl **77**.

Die Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** lässt sich leicht in das entsprechende Carbonsäurechlorid **77** überführen. Die Säure **75** wird mit Thionylchlorid in trockenem CS₂ unter Schutzgasatmosphäre für 18 h am Rückfluss erhitzt (Abbildung 38). Nach Entfernung des Lösungsmittels und Aufarbeitung mittels Diethylether wird das Säurechlorid C₆₀-PCBCl **77** als feuchtigkeitsempfindliches braunes Pulver erhalten, das im Vergleich zur Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** verhältnismäßig gut in aromatischen Lösungsmitteln und CS₂ löslich ist. Die Ausbeuten betragen ca. 90 %. Alle weiteren Umsetzungen müssen aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss stattfinden ^[159].

Die Reaktion des 5-Aminofluorescein **54** mit C₆₀-PCBCl **77** wurde mittels Schlenktechnik durchgeführt. Die beiden Feststoffe wurden in trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von trockenem Pyridin wurde die Reaktionsmischung für zwei Tage unter Schutzgasatmosphäre und Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie bestätigte die Entstehung des Fluorescein-funktionalisierten Fulleren **76** (Abbildung 39).

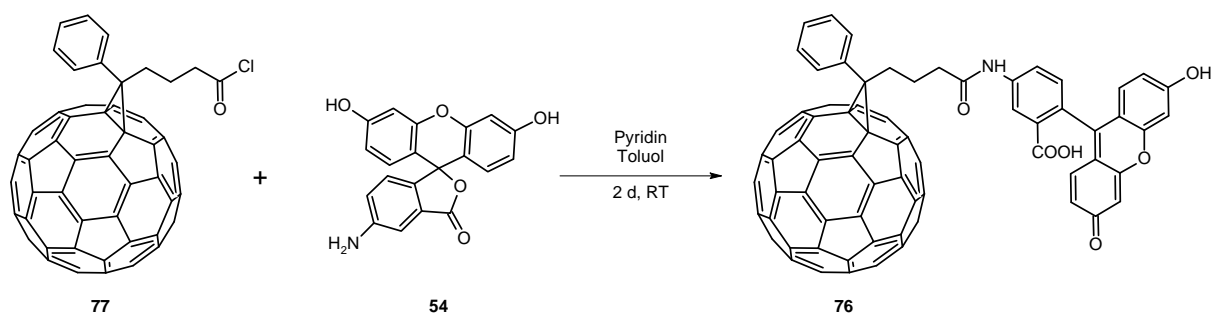


Abbildung 39: Umsetzung des Carbonsäurechlorids C₆₀-PCBCl **77** mit 5-Aminofluorescein **54**.

Erstaunlicherweise war es in mehreren Ansätzen nicht möglich, das Produkt **76** chromatographisch zu isolieren. Bei Kontakt mit dem Kieselgel wurde es vollständig hydrolysiert, sodass in mehreren Fraktionen nur die Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** erhalten werden konnte, die als Verunreinigung aus der Chloridsynthese in nur sehr geringen Mengen in der Reaktionsmischung vorhanden war. Ein Wechsel des Kieselgels brachte keinen Erfolg. Das Fluoresceinfunktionalisierte Produkt **76** konnte bisher aus der Umsetzung mit C₆₀-PCBCl **77** nicht erhalten werden. Ob die Acidität des Kieselgels alleine oder in Kombination mit Komponenten aus der Reaktionslösung für die Amidspaltung verantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden.

Eine leichte Erhöhung der Polarität wurde durch die Funktionalisierung mit 5-Aminofluorescein **54** zwar erreicht, die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln oder Wasser konnte allerdings nicht verbessert werden. Der Einbau einer Aminosäure zwischen der Carbonsäuregruppe und dem Aminofluorescein **54** stellt eine Möglichkeit dar, durch Erzeugung einer zweiten Amidfunktion die Polarität und in der Folge die Löslichkeit in polaren Medien zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurde C₆₀-PCBA **75** mit dem *tert*-Butylester **78** des Glycins umgesetzt. Die Carbonsäure **75** wurde zunächst mit DCC/BtOH in CH₂Cl₂ aktiviert. Anschließend wurde der *tert*-Butylester **78** in Form des Hydrochlorids zugegeben und Et₃N zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 40).

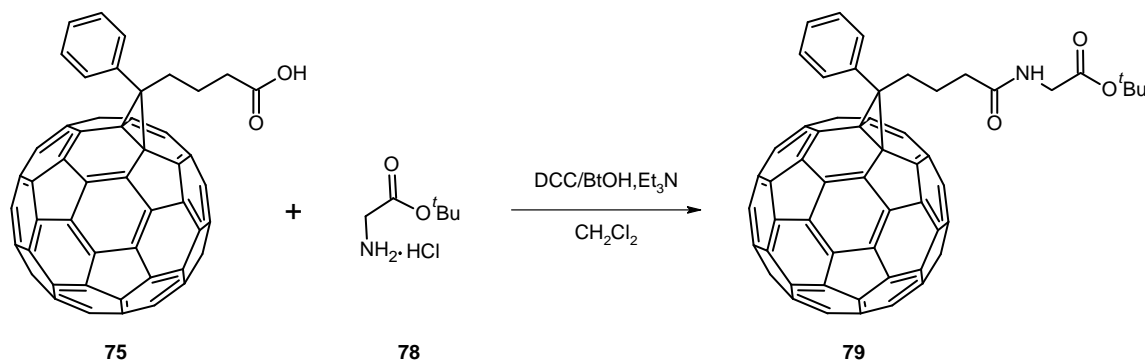


Abbildung 40: Funktionalisierung der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** mit Glycin-*tert*-butylester **78**.

Nach Destillation des Lösungsmittels wurde der braune Rückstand in Toluol/Ethylacetat 1 : 1 aufgenommen. Da der Rückstand in der Toluol/Ethylacetat-Mischung nicht vollständig gelöst werden konnte, wurde unter Bildung einer bräunlichen Lösung der Ethylacetat-Anteil erhöht. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie. Die bei Toluol/Ethylacetat 10 : 1 erhaltene Fraktion enthielt neben dem als Verunreinigung vorhandenen C₆₀-PCBM **72** eine Mischung aus dem gewünschten *tert*-Butylester **79**, dem *tert*-Butylester als Hydrochlorid und der

freien Carbonsäure nach Hydrolyse des Esters. Aufgrund der unvollständigen Trennung wurde diese Fraktion ein zweites Mal chromatographisch aufgearbeitet. Das C₆₀-PCBM **72** konnte mit Toluol abgetrennt werden. Der entschützte *tert*-Butylester und das Hydrochloridprodukt wurden gemeinsam in Toluol/Ethylacetat 10 : 1 erhalten. Der *tert*-Butylester **79** konnte nicht isoliert werden. Ob die Ursache dafür in der geringen Ausbeute, der bereits erfolgten Hydrolyse oder dem veränderten Laufverhalten liegt, konnte nicht ermittelt werden. Weitere Umsetzungen konnten nicht durchgeführt werden. Der Syntheseweg wurde daraufhin nicht weiter verfolgt.

3.2 Synthese und Funktionalisierung der Fullerenbiscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂

Mehrfachadditionen am C₆₀ sind, wie bereits zuvor angesprochen, an verschiedenen Systemen wie den C₆₀-Malonsäureestern oder den C₆₀-Anisylverbindungen eingehend untersucht worden^[61,126-128]. Auch bei der Synthese des Monoadditionsproduktes C₆₀-PCBM **72** wird das entsprechende Bisaddukt C₆₀-(PCBM)₂ **80** in guten Ausbeuten erhalten^[159]. Eine Trennung der auch in diesem Fall auftretenden Isomere war nur bedingt möglich und spielte für die weitere Umsetzung keine Rolle, sodass der Isolierung der einzelnen Isomere keine besondere Bedeutung zugemessen wurde. Da es sich bei der PCBM-Gruppe um einen sterisch anspruchsvollen Substituenten handelt, wird von der bevorzugten Bildung der *e*- und *trans*-3-Isomere ausgegangen^[127]. Eine Überprüfung dieser Zuordnung wurde nicht vorgenommen. Da bei der Synthese des C₆₀-PCBM **72** das Produkt als Gemisch aus [5,6]- und [6,6]-Isomeren erhalten wird, ist aufgrund der Zweitaddition des [5,6]-Isomers von einer komplizierten Produktverteilung auszugehen.

Die Verbindung C₆₀-(PCBM)₂ **80** wurde analog dem C₆₀-PCBM **71** in die entsprechende Biscarbonsäure C₆₀ (PCBA)₂ **81** überführt. Eine Toluollösung des Ausgangsmaterials wurde mit einer Mischung aus Eisessig und konz. HCl versetzt und für 22 h am Rückfluss erhitzt (Abbildung 41).

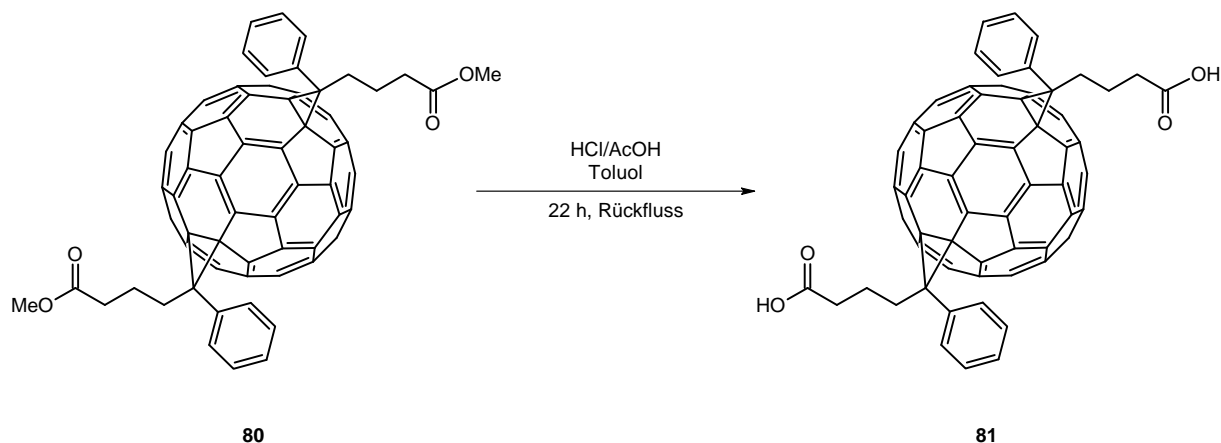


Abbildung 41: Darstellung der Biscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂ **81** aus C₆₀-(PCBM)₂ **80**.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsgemisches wurde der Rückstand zur Reinigung in Diethylether suspendiert^[159]. Anders als beim C₆₀-PCBA **75** ging die Biscarbonsäure **81** in Lösung. Sie scheint folglich eine erheblich höhere Polarität und ein vermindertes Aggregationsverhalten in Lösung aufzuweisen, was zu einer gesteigerten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln führt. Da eine Reinigung mittels Diethylether nicht möglich war, wurde die erhaltene Etherphase eingedampft. Der Rückstand wurde zunächst in Toluol und anschließend in 1,2-Dichlorbenzol aufgenommen. In beiden Lösungsmitteln war das Produkt **81** vollständig löslich. Eine Reinigung des Produktes analog dem C₆₀-PCBA **75** durch Waschen mit Diethylether und Toluol war somit nicht möglich. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ, daher wurde die Biscarbonsäure **81** in folgenden Reaktionen als Rohprodukt eingesetzt.

Analog C₆₀-PCBA **75** wurde die Biscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂ **81** in Kopplungsreaktionen mit 5-Aminofluorescein **54** umgesetzt. Die in 1,2-Dichlorbenzol gelöste Säure **81** wurde zunächst mit DCC/BtOH aktiviert, anschließend mit dem Fluorescein **54** in DMF und Et₃N versetzt. Die Reaktionslösung wurde für sechs Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das zweifach mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierte Produkt **82** konnte nach Trennung mittels Chromatographie in 22 % Ausbeute als rotbrauner Feststoff erhalten werden (Abbildung 42). Die Verbindung wurde in Ethylacetat als Eluent chromatographiert. Dies bedeutet eine deutliche Steigerung der Polarität gegenüber dem Ausgangsmaterial C₆₀-(PCBA)₂ **81** und dem mit Fluorescein funktionalisierten Monoadditionsprodukt **76**. Die Verbindung **82** löst sich unter Bildung einer schwach bräunen Lösung minimal in Ethanol. Beim Lösen in Wasser wurde nach Suspendierung im Ultraschallbad und Absitzen eine schwach bräunliche Mischung beobachtet, bei weiterem Stehenlassen klärte sich die Lösung

allerdings vollständig. Auch massenspektrometrisch konnte die zweifach mit Fluorescein funktionalisierte Fullerenverbindung **82** nicht in der wässrigen Phase nachgewiesen werden.

Fluoreszenzmessungen wurden sowohl im Feststoff als auch in Toluol vorgenommen. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$, im Feststoff zusätzlich bei $\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$. In Lösung konnte ein Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 507 \text{ nm}$ beobachtet werden. Die Messungen im Feststoff zeigten das Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 530 \text{ nm}$ und eine schwache Schulter bei $\lambda(\text{em}) = 545 \text{ nm}$. Diese ist in Lösung nicht zu beobachten. Es wird daher angenommen, dass das zweite schwächere Signal durch die fixierte Anordnung der Moleküle im Feststoff hervorgerufen wird, die in Lösung aufgehoben ist.

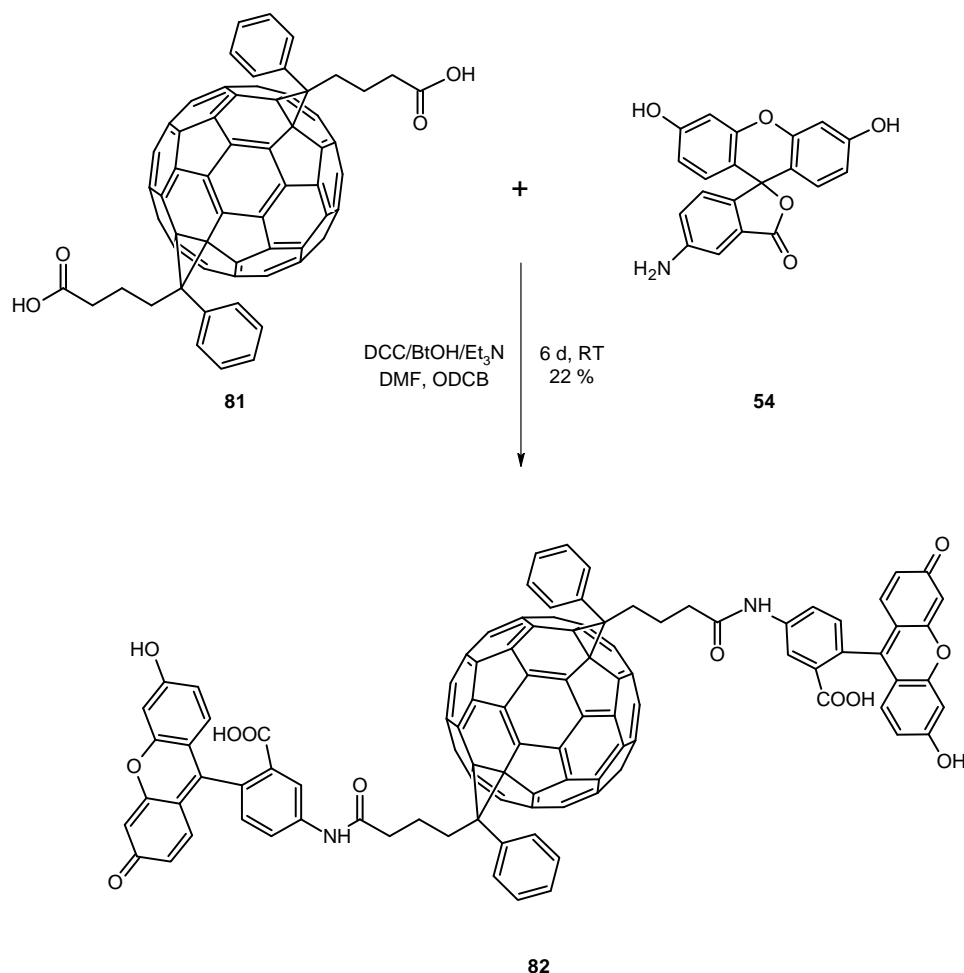


Abbildung 42: Funktionalisierung der Biscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂ **81** mit 5-Aminofluorescein **54**.

Neben dem zweifach mit Aminofluorescein funktionalisierten Produkt **82** konnte das mit einem Fluorescein funktionalisierte Bisaddukt isoliert werden, in dem die zweite Carbonsäure-

funktion nicht umgesetzt wurde. Die Verbindung wird aus der chromatographischen Aufarbeitung in Toluol/Ethylacetat 10 : 1 als schwarzer Feststoff erhalten, der in Toluol, 1,2-Dichlorbenzol und Chloroform löslich ist. Unter UV-Licht zeigte die Verbindung analog dem Aminofluorescein-funktionalisierten Monoadditionsprodukt **76** keine Fluoreszenz. In Fluoreszenzmessungen in Toluol bei einer Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$ konnte die für diese Verbindungsklasse typische Emission bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 507 \text{ nm}$ beobachtet werden.

3.3 Funktionalisierung von C_{70}

Das nächst höhere Homologe des C_{60} , das C_{70} , gleicht dem C_{60} in seiner Eigenschaft, in Reaktionen als elektronenarmes Polyolefin zu reagieren. Wie in der Einleitung bereits ausgeführt wurde, ist die Regioselektivität der Additionsreaktionen am C_{70} gegenüber denen am C_{60} aufgrund von Strukturunterschieden stark ausgeprägt. Die Additionen sind, abgesehen von sehr seltenen Ausnahmen, [6,6]-selektiv und finden bevorzugt an Bindungen des α -Typs statt, gefolgt von der Addition an β -Bindungen. Beide Bindungstypen befinden sich an den Polen der C_{70} -Struktur. Additionen an weiteren [6,6]-Bindungen werden beobachtet, sind aber selten. Die Bevorzugung bestimmter Bindungen in Additionsreaktionen hat bereits bei den Monoadditionsprodukten das Auftreten von Isomeren zur Folge^[130,131]. Zweitadditionen verlaufen selektiv an den α -Bindungen des nichtfunktionalisierten Pols. Sie sind damit hoch regioselektiv^[134].

Die Verbindungen C_{70} -PCBM **84** und C_{70} -(PCBM)₂ **86** lassen sich analog den entsprechenden C_{60} -Verbindungen **72/80** darstellen. Die Synthese erfolgt über die Umsetzung mit dem entsprechenden Tosylhydrazon **71** mit Natriummethanolat bei 65 – 70 °C in trockenem Pyridin unter Schutzgasatmosphäre erzeugt^[159]. Aus der Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie werden das Mono- **84** und Bisadditionsprodukt **86** in guten Ausbeuten erhalten (Abbildung 43).

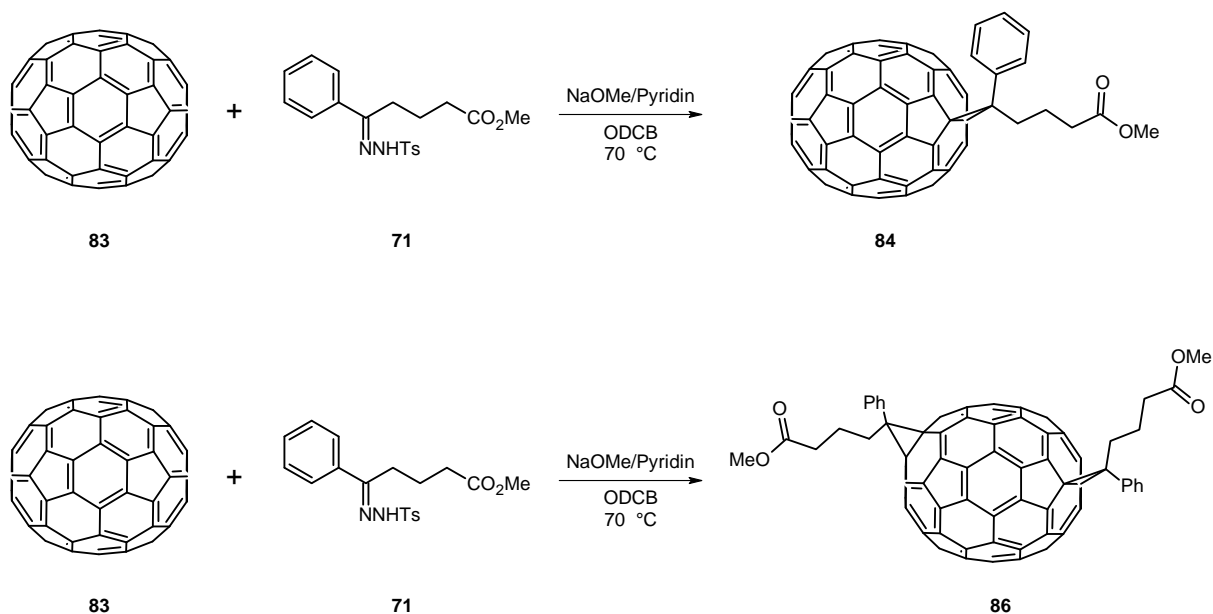


Abbildung 43: Darstellung der Methylester **84** und **86** am C₇₀.

Die Umwandlung des Methylesters in die Carbonsäure wird auch bei C₇₀-PCBM **84** und C₇₀-(PCBM)₂ **86** über die Umsetzung mit Eisessig und konz. HCl erreicht. Die Reaktionsmischungen werden den C₆₀-Verbindungen **72/80** analog für 22 h am Rückfluss erhitzt (Abbildung 43)^[159]. Bei der abschließenden Aufarbeitung zeigten sich allerdings deutliche Unterschiede, sowohl zwischen C₇₀-PCBA **85** und C₇₀-(PCBA)₂ **87** als auch im Vergleich zu C₆₀-PCBA **75** und C₆₀-(PCBA)₂ **81**.

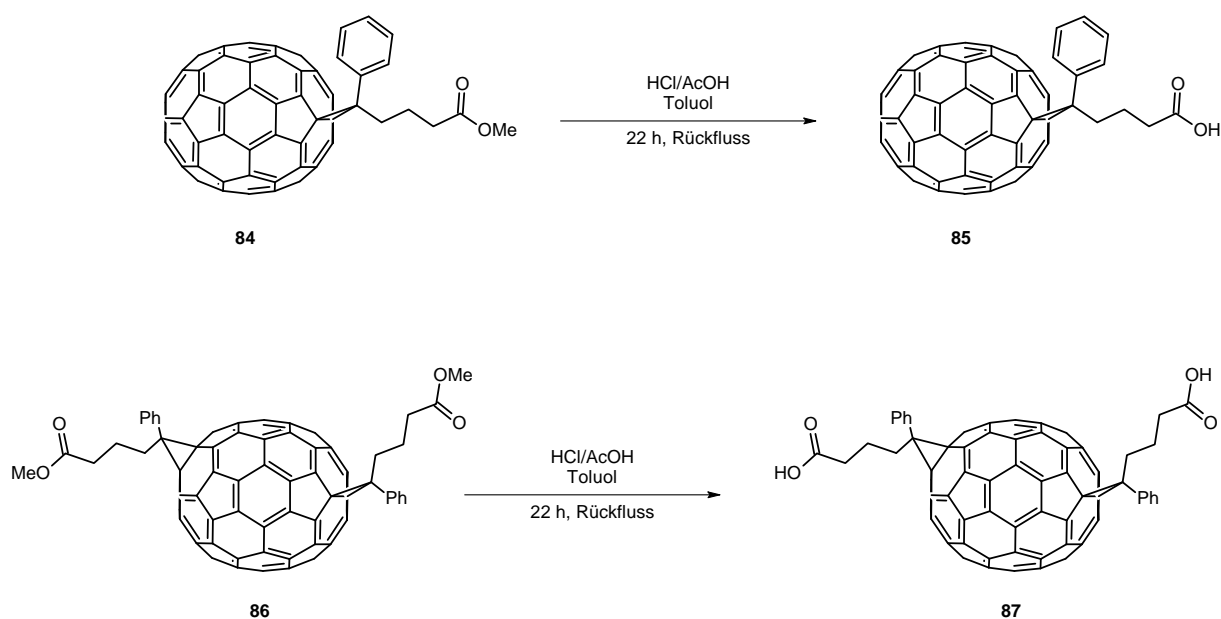


Abbildung 44: Darstellung der C₇₀-Carbonsäuren **85** und **87**.

Nach Einengen der Reaktionsmischung wurde der schwarze Rückstand der C₇₀-PCBA-Synthese nach der Originalsynthesevorschrift mit Ether und Toluol gewaschen^[159]. Der Feststoff ging dabei teilweise in Lösung. Ein Verhalten, dass bereits bei der Aufarbeitung von C₆₀-(PCBA)₂ **81** beobachtet wurde. C₇₀-PCBA **85** scheint in Polarität und Löslichkeit eher der Verbindung C₆₀-(PCBA)₂ **81** zu entsprechen als der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75**. Es muss allerdings angemerkt werden, dass C₇₀ aufgrund veränderter Solvatationseinflüsse infolge der Strukturänderung allgemein eine leicht erhöhte Löslichkeit gegenüber dem C₆₀ zeigt. Dies spiegelt sich auch bei den C₇₀-Derivaten wider. Die vereinigten festen Phasen der C₇₀-PCBA-Synthese wurden unter Bildung einer rotbraunen Lösung in Toluol/Ethylacetat 10 : 1 aufgenommen und auf eine Chromatographiesäule aufgetragen. Das gewünschte Produkt C₇₀-PCBA **85** konnte in Form zweier Isomere isoliert werden. Das Isomer 1 wurde der α -Addition, das Isomer 2 der Addition an eine β -Bindung zugeordnet. Die Zuordnung erfolgte nach rein theoretischen Gesichtspunkten auf Grundlage der Häufigkeitswahrscheinlichkeit beider Isomere. Eine Überprüfung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie war nicht möglich. Aufgrund der geringen Substanzmenge und der schwierigen Anregung des Fullerenengerüsts konnten keine ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden, die eine Auswertung ermöglichten. Neben den zwei C₇₀-PCBA-Isomeren **85** konnte als erste Fraktion das Ausgangsmaterial C₇₀-PCBM **84** isoliert werden. Anders als bei der C₆₀-PCBA-Synthese verläuft die Umsetzung beim C₇₀ nicht quantitativ.

Die Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes der C₇₀-(PCBA)₂-Synthese nach Originalvorschrift^[159] schlug fehl. Ein Waschen des Rückstandes mit Diethylether war nicht möglich, da die Substanz vollständig in Lösung ging. Nach dem Einengen der Etherphase wurde der Rückstand erneut in Toluol/Ethylacetat aufgenommen. Per Massenspektrometrie konnten die Verbindungen C₇₀-(PCBM)₂ **86**, C₇₀-(PCBM)(PCBA) **88** und C₇₀-(PCBA)₂ **87** im Rückstand nachgewiesen werden. Die Umwandlung des Methylesters in die Carbonsäure verläuft auch im Falle des C₇₀-Bisadduktes **86** nicht quantitativ. Über die chromatographische Reinigung gelang die Rückgewinnung des Ausgangsmaterials C₇₀-(PCBM)₂ **86** in Toluol und die Isolierung der Verbindung C₇₀-(PCBM)(PCBA) **88** in Form zweier Isomere. Dem Isomer 1 wurde auf Grundlage der Häufigkeitswahrscheinlichkeit eine Struktur mit einer zweifachen α -Addition zugeordnet. Beim Isomer 2 wird von einer α - und einer β -Addition ausgegangen. Eine NMR-spektroskopische Überprüfung war auch in diesen Fällen nicht möglich. Das gewünschte Produkt C₇₀-(PCBA)₂ **87** konnte nur in so geringem Maße mit Ethylacetat isoliert werden, dass neben einer massenspektrometrischen Messung keine weitere Charakterisierung und

Umsetzung möglich war. Die Änderung des Laufmittels von Ethylacetat zu CS_2 , Et_2O , CH_2Cl_2 , Isopropanol, Ethanol und Aceton brachte ebenso wie das nachträgliche Extrahieren des Kieselgels keinen Erfolg. Ob ein ungünstiges Laufverhalten auf Kieselgel oder die sehr geringe Entstehung der C_{70} -Biscarbonsäure **87** für die minimale Ausbeute verantwortlich ist, konnte zunächst nicht geklärt werden (Abbildung 45).

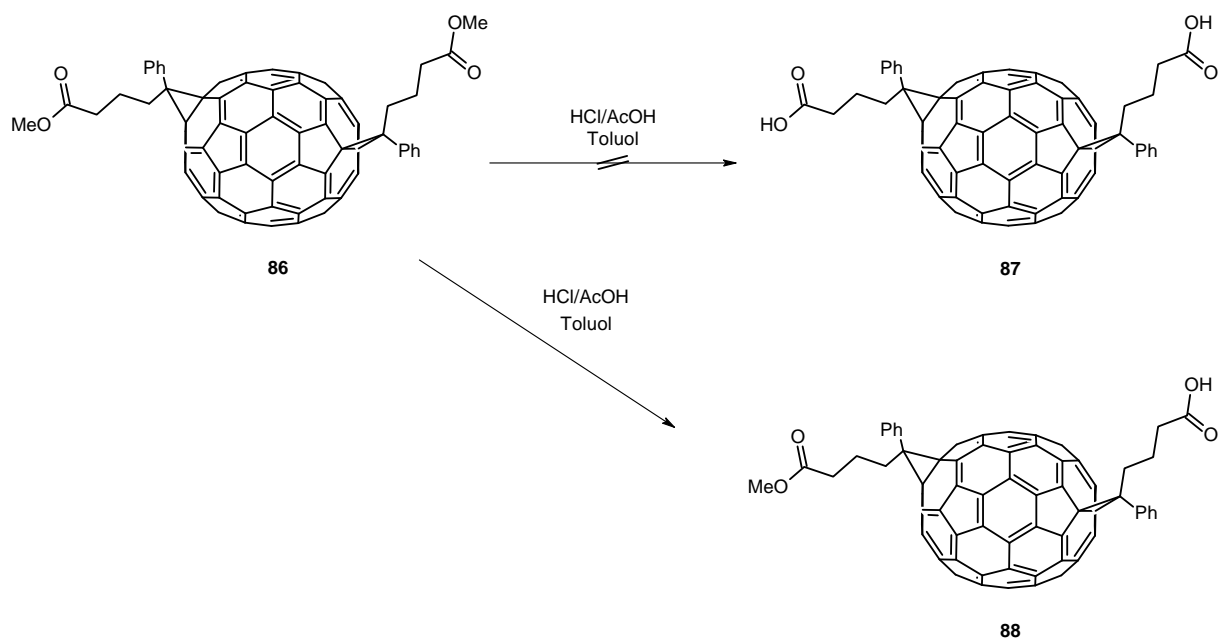


Abbildung 45: Alternativer Reaktionspfad der C_{70} -(PCBA)₂-Synthese.

Alle erhaltenen C_{70} -Carbonsäuren wurden in Kopplungsreaktionen mit 5-Aminofluorescein **54** umgesetzt. Die Aktivierung der Carbonsäuren **85** und **88** erfolgte in 1,2-Dichlorbenzol mit DCC/BtOH. Nach Zugabe des Farbstoffes **54** in DMF und der Base Et_3N wurden die roten Reaktionslösungen bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss für sechs Tage gerührt. Die Isolierung der Produkte **89** und **90** erfolgte mittels Säulenchromatographie (Abbildung 46/ Abbildung 47).

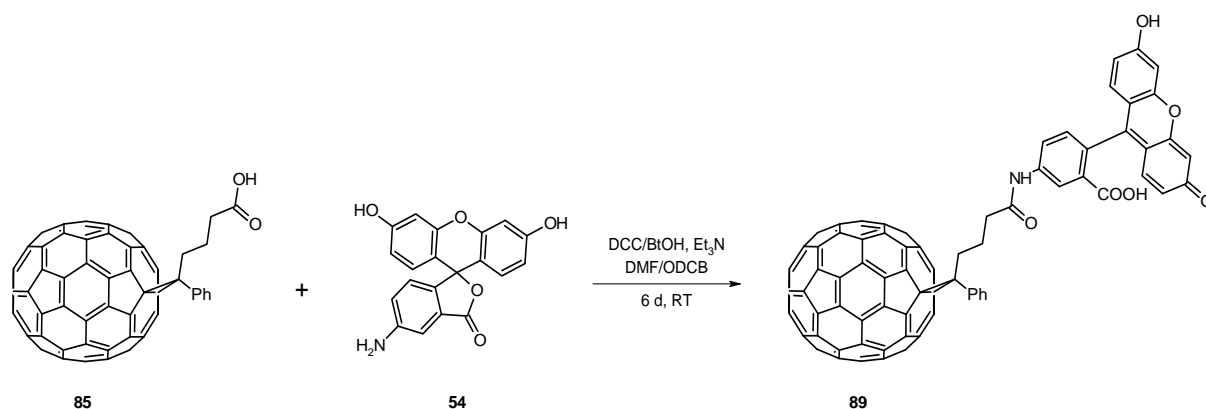


Abbildung 46: Umsetzung der C₇₀-Carbonsäure **85** mit 5-Aminofluorescein **54**.

Die Fluorescein-funktionalisierten C₇₀-Monoadditionsprodukte **89** wurden aus Toluol/Ethylacetat 1 : 1 als schwarze Pulver erhalten. Während das funktionalisierte Isomer 2 rein erhalten werden konnte, stellte sich die Reinigung des Fluorescein-funktionalisierten Isomer 1 als schwierig heraus. Das Produkt wurde in allen Fraktionen gemeinsam mit dem Ausgangsmaterial C₇₀-PCBA **85** erhalten. Aufgrund übereinstimmender Polarität und einem damit verbundenen äquivalenten Laufverhalten war es nicht möglich, die C₇₀-Carbonsäure **85** vollständig abzutrennen. Dies wird auch aus dem ¹H-NMR-Spektrum ersichtlich, in dem sowohl die Signale der Säure als auch die des Aminofluoresceinproduktes **89** zu beobachten sind. Von beiden Isomeren konnten keine ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden, die eine Auswertung ermöglichten.

Die Messung der Fluoreszenzemission ergab bei beiden Verbindungen ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em.}) = 507 \text{ nm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt. Im Feststoff wurde das Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em.}) = 530 \text{ nm}$ beobachtet. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Fluoreszenzmaxima der entsprechenden C₆₀-Verbindungen. Die Löslichkeit der Fluorescein-funktionalisierten C₇₀-Monoadditionsprodukte **89** entspricht denen der Ausgangscarbonsäuren **85**. Damit unterscheiden sich die C₇₀-Verbindungen **89** signifikant von den analogen C₆₀-Addukten **76**, bei denen deutliche Löslichkeitsunterschiede beobachtet werden konnten. Gute Löslichkeit zeigen die Fluorescein-funktionalisierten Isomere **89** in Toluol, Toluol/Ethylacetat und Chloroform. Eine Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Ethanol sowie in Wasser wurde nicht beobachtet.

Die Fluorescein-funktionalisierten C_{70} -Bisaddukte **90**, die aus den Umsetzungen der zwei Isomere der Verbindung C_{70} -(PCBM)(PCBA) **88** erhalten werden konnten, wurden als schwarze Feststoffe aus Toluol/Ethylacetat 1 : 1 isoliert (Abbildung 47).

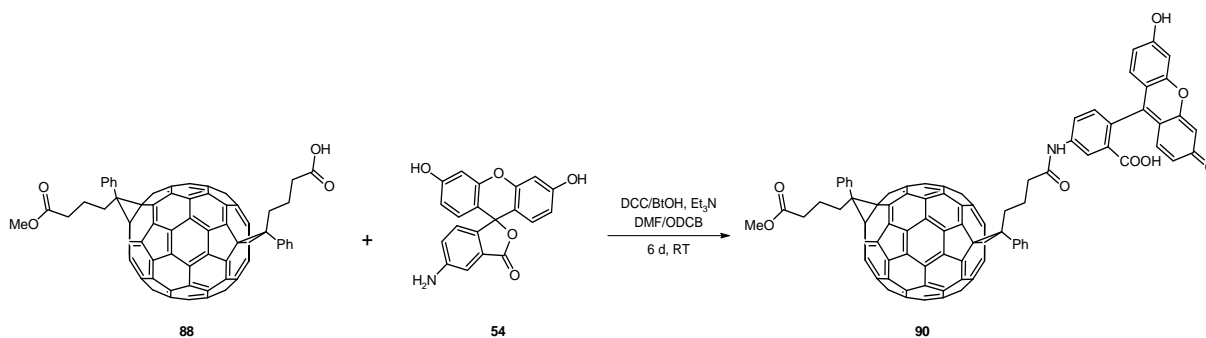


Abbildung 47: Umsetzung der C_{70} -Carbonsäure **88** mit 5-Aminofluorescein **54**.

Die Verbindungen **90** sind in Toluol, Toluol/Ethylacetat-Mischungen und Chloroform gut löslich. Ihre Löslichkeit entspricht somit der der Ausgangsverbindungen **88**. Die Fluoreszenzmessungen bestätigten die Ergebnisse der bereits beschriebenen C_{60} - und C_{70} -Aminofluoresceinverbindungen. In Toluollösung konnte das Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\max}(\text{em}) = 507 \text{ nm}$, im Feststoff bei $\lambda_{\max}(\text{em}) = 530 \text{ nm}$ beobachtet werden.

Wie in diesem Kapitel bereits ausgeführt wurde, konnte die Biscarbonsäure C_{70} -(PCBA)₂ **87** nur in Ausbeuten von weniger als einem Milligramm erhalten, eine Umsetzung mit 5-Aminofluorescein **54** aus diesem Grunde nicht durchgeführt werden. Da nicht geklärt werden konnte, ob die minimale Ausbeute auf das Scheitern der chromatographischen Trennung oder die geringe Bildung der Biscarbonsäure **87** zurückzuführen ist, wurde die C_{70} -(PCBA)₂-Synthese wiederholt. Eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung im Anschluss an die Synthese erfolgte in diesem Falle nicht. Der schwarze Rückstand wurde als Rohprodukt mit 5-Aminofluorescein **54** umgesetzt (Abbildung 48).

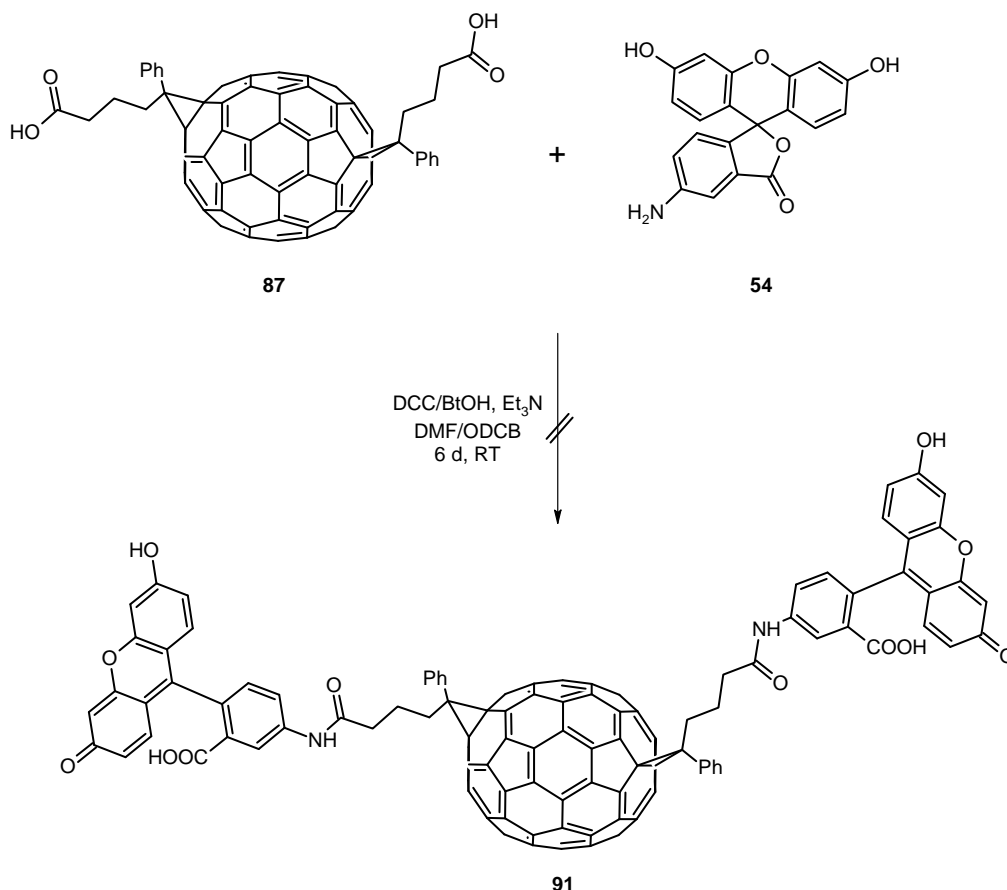


Abbildung 48: Umsetzung des C₇₀-(PCBA)₂-Rohproduktes **87** mit 5-Amino fluorescein **54**.

Die Reaktion verlief erfolglos. In der Reaktionsmischung konnten nur C₇₀-(PCBM)₂ **86**, C₇₀-(PCBM)(PCBA) **88** und das mit 5-Amino fluorescein **54** funktionalisierte Analogon C₇₀-(PCBM)(PCBFI) **90** nachgewiesen werden. Weder die Biscarbonsäure C₇₀-(PCBA)₂ **87** noch die davon abgeleitete mit Amino fluorescein **54** mono- oder bisfunktionalisierte Verbindung **91** wurden in der Reaktionsmischung beobachtet. Vor diesem Hintergrund wird davon ausgegangen, dass die geringen Ausbeuten der Biscarbonsäure **87** auf die unterdrückte Bildung und eine Instabilität der Verbindung zurückzuführen sind.

3.4 Umsetzung von C₆₀-PCBA und C₆₀-PCBCl mit 4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylphenylamin (Fast Violet B)

Die Markierung mit Fluoreszenzfarbstoffen stellt in der Biologie und der Medizin eine erfolgreiche Praxis dar, um Verbindungen oder Prozesse in Zellen oder Gewebe sichtbar zu machen. Die Funktionalisierung von C₆₀-Derivaten mit Fluoreszenzfarbstoffen sollte eine geeig-

nete Methode darstellen, um eine bessere Detektion der Verbindungen in organischem Material zu erreichen. Die am häufigsten zur Fluoreszenzmarkierung benutzten Farbstoffe sind Verbindungen, die auf einer Fluoresceingrundstruktur basieren. Wie in den vorhergehenden Kapiteln bereits ausgeführt wurde, verläuft die Funktionalisierung von C_{60} - und C_{70} -Derivaten mit 5-Aminofluorescein **54** erfolgreich. Die Fluoreszenz der Verbindungen kann in einem Wellenlängenbereich von $\lambda(\text{em}) = 500 - 540 \text{ nm}$ detektiert werden. Durch die Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen, die sich nicht vom Fluorescein ableiten, sollte es möglich sein, Fullerenverbindungen zu synthetisieren, deren Fluoreszenzemission in davon abweichenden Wellenlängenbereichen auftritt. Die Erweiterung des Detektionsbereiches könnte neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Ein Farbstoff, der diese Voraussetzungen erfüllt, ist die Verbindung 4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylphenylamin **57** (Fast Violet B) (Abbildung 28). Seine Grundstruktur bildet ein funktionalisiertes Anilin. Das UV-Absorptionsmaximum des Farbstoffes **57** liegt bei $\lambda_{\text{max}}(\text{abs.}) = 297 \text{ nm}$. Der Wellenlängenbereich, in dem die Fluoreszenzemission ($\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 410 \text{ nm}$) zu beobachten ist, unterscheidet sich daher signifikant von dem der Fluoresceinfarbstoffe. Die Anwesenheit einer Methoxy- und einer Amidfunktion im Farbstoffmolekül sollte zu einer Erhöhung der Löslichkeit des Fullerenproduktes führen. Die Reaktion des Farbstoffes **57** mit geeigneten Fullenderivaten erfolgt über die freie Aminofunktion unter Bildung von Amiden.

Die Umsetzung des Fast Violet B **57** mit C_{60} -PCBA **75** erfolgte unter den Reaktionsbedingungen der Kopplungsreaktionen mit 5-Aminofluorescein **54**. Die in 1,2-Dichlorbenzol gelöste Carbonsäure **75** wurde zunächst mit DCC/BtOH aktiviert. Nach Zugabe des Farbstoffes **57** in DMF und der Base Et_3N wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss für mehrere Tage gerührt. Nach Chromatographie wurde das mit Fast Violet B-funktionalisierte Fulleren **92** als brauner Feststoff in 34 % Ausbeute erhalten (Abbildung 49).

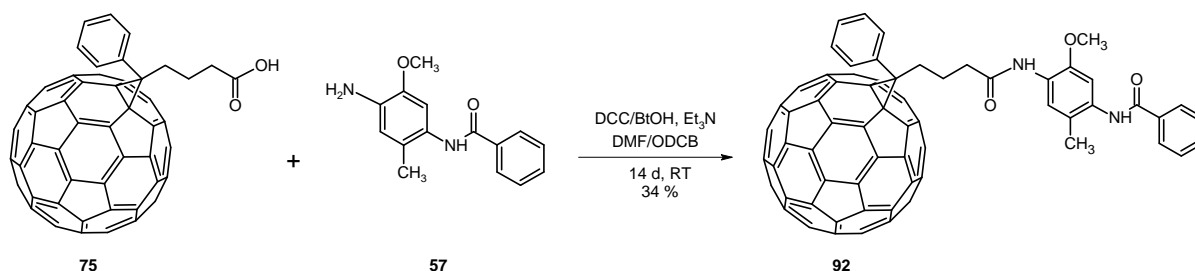


Abbildung 49: Umsetzung der Carbonsäure **75** mit Fast Violet B **57**.

Das Produkt kann rein isoliert werden. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und Verunreinigungen, z. B. C₆₀-PCBM **72**, können durch Eluierung mit Toluol und verschiedenen Toluol/Ethylacetat-Mischungen abgetrennt werden. Als Laufmittel für das Produkt **92** erwiesen sich diese Lösungsmittel als ungeeignet. Das Produkt **92** lässt sich nur in Chloroform isolieren, in dem es auch eine gute Löslichkeit besitzt. Für die Aufarbeitung ist dies ein großer Vorteil. Verunreinigungen und Nebenprodukte können sauber durch Eluierung mit anderen Lösungsmitteln abgetrennt werden. Im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial C₆₀-PCBA **75** und dem C₆₀ selbst konnte durch Anbindung des Fast Violet B **57** das Löslichkeitsverhalten leicht verändert werden. Eine deutliche Steigerung der Polarität wurde allerdings nicht beobachtet. In polaren Lösungsmitteln wie Ethanol oder Ethylacetat ist das Produkt vollständig unlöslich. Eine Wasserlöslichkeit wird dementsprechend nicht beobachtet.

Fluoreszenzmessungen wurden der Löslichkeit entsprechend in Chloroform durchgeführt. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 286 \text{ nm}$. Unter diesen Bedingungen wies die Verbindung **92** ein Fluoreszenzmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 410 \text{ nm}$ auf. Im Vergleich zu den Aminofluoresceinfullerenverbindungen ist die Fluoreszenz, wie erwartet, deutlich zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Eine Anpassung des Detektionsbereiches ist folglich durch die Variation des Farbstoffes möglich.

Das Carbonsäurechlorid **77** wurde mit Fast Violet B **57** umgesetzt. Dazu wurden die beiden Feststoffe unter Argonatmosphäre eingewogen und unter Bildung einer braunen Lösung in trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von trockenem Pyridin wurde die Reaktionslösung unter Schutzgas und Lichtabschluss für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels Massenspektrometrie zeigte die Entstehung des farbstofffunktionalisierten Fullerenes **92** (Abbildung 50). Nach der chromatographischen Aufarbeitung konnte das Produkt **92** als braunes Pulver erhalten werden. Im Gegensatz zu dem Aminofluoresceinprodukt **76** erwies sich die Verbindung **92** mit Fast Violet B **57** unter den Bedingungen als stabil. Zur Darstellung von **92** erwiesen sich beide Reaktionswege als geeignet.

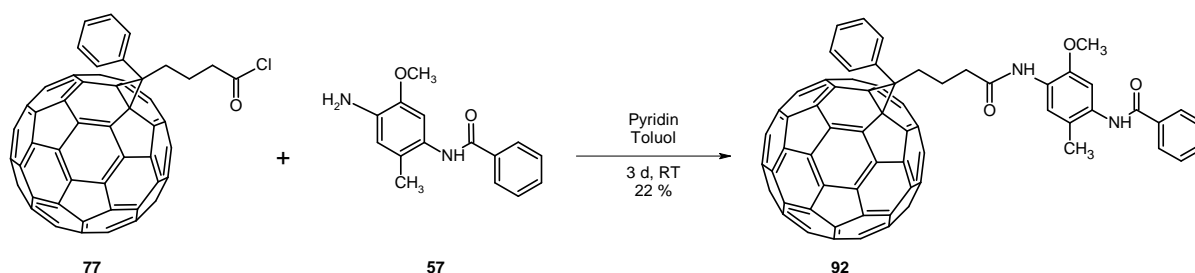


Abbildung 50: Umsetzung des Carbonsäurechlorids **77** mit Fast Violet B **57**.

3.5 Farbstoffe mit Nitro- und Sulfonsäurefunktionen

Die erfolgreiche Anbindung des Fast Violet B **57** an verschiedene C₆₀-Derivate eröffnet bei der Funktionalisierung der Fullerene mit Farbstoffen neue Möglichkeiten. Die Auswahl ist nicht auf Farbstoffe, die sich vom Fluorescein ableiten, beschränkt. Dies hat positive Auswirkungen auf die Bandbreite der Reaktion. Die mögliche Funktionalisierung mit Fluoreszenzfarbstoffen, deren Fluoreszenzemission außerhalb des Fluoreszenzrahmens der verschiedenen Fluoresceinfarbstoffe auftritt, stellt eine Vergrößerung des Detektionsbereiches der Fluoreszenzemission dar. Dies ermöglicht eine breitere Anwendung in biologischen und medizinischen Untersuchungen und die Erschließung neuer Einsatzmöglichkeiten. Über die Auswahl eines geeigneten Farbstoffes kann eine bessere Anpassung an spezielle Anforderungen vorgenommen werden.

Der Farbstoff Fast Violet B **57** gehört zu einer Verbindungsklasse, deren Struktur ein Anilinderivat zugrunde liegt. Diese Verbindungsklasse ist außerordentlich vielfältig. Durch Funktionalisierung des Anilins konnte eine große Anzahl an Verbindungen synthetisiert werden, unter denen sich zahlreiche Farbstoffe, wie z. B. die große Klasse der Azoverbindungen, befinden. Da, wie beim Fast Violet B **57** gezeigt, eine Umsetzung der C₆₀-Derivate C₆₀-PCBA **75** und C₆₀-PCBCl **77** mit Anilin-basierenden Verbindungen möglich ist, wurden zwei weitere Farbstoffe aus dieser Klasse ausgewählt, 4-Nitroanilin **58** und *N*-(2,4-Dinitrophenyl)-1,4-phenyldiamin **59** (Dispersionsgelb 9). Beide Farbstoffe sind mit Nitrogruppen funktionalisiert. Mit der Verwendung Nitrogruppen-haltiger Farbstoffe wird die Hoffnung verknüpft, in biologischen Systemen verstärkt Elektronentransferprozesse oder die Bildung von Radikalen anregen zu können, um deren Auswirkungen auf die umgebenden Strukturen zu untersuchen.

4-Nitroanilin **58** wurde analog den Farbstoffen 5-Aminofluorescein **54** und Fast Violet B **57** zunächst mit der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** umgesetzt. Der Aktivierung der Carbonsäure **75** mit DCC/BtOH in 1,2-Dichlorbenzol folgte die Zugabe des Farbstoffes **58** in DMF und der Base Et₃N. Unter Lichtabschluss wurde die Mischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 51).

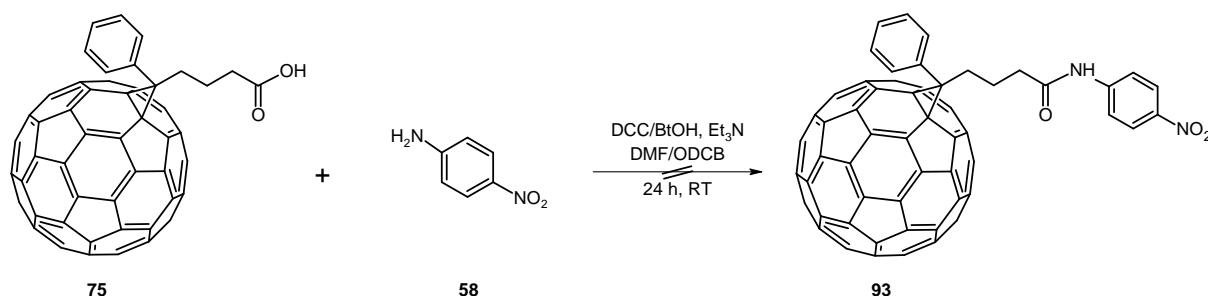


Abbildung 51: Umsetzung der Carbonsäure **75** mit 4-Nitroanilin **58**.

Bei der MS-Verfolgung der Reaktion konnte bereits nach wenigen Minuten ein Signal beobachtet werden, das zunächst, wie es sich herausstellen sollte fälschlicherweise, dem mit Nitroanilin-funktionalisierten Produkt **93** zugeordnet wurde. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung verlief dementsprechend, widererwartend, erfolglos, das erwartete Produkt **93** konnte nicht erhalten werden. Eine nähere Überprüfung der in der Reaktionsmischung vermuteten Komponenten ergab, dass die mit BtOH aktivierte Carbonsäure eine nahezu identische Molmasse wie das gewünschte Produkt **93** aufwies. Die in den Messungen detektierte Masse konnte dementsprechend der aktivierten Carbonsäure zugeordnet werden. Eine Umsetzung mit dem Nitroanilin **58** hatte nicht stattgefunden. Ein weiterer Ansatz, der unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, wurde im Anschluss an die mehrtägige Reaktionszeit für drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Probe reagierte allerdings unter Zersetzung, eine Umsetzung fand nicht statt. Ein Austausch der Kopplungsreagenzien DCC/BtOH durch NHS/EDC·HCl brachte keinen Erfolg, ebenso wie der Wechsel des Lösungsmittels von 1,2-Dichlorbenzol zu Chloroform. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Umsetzungen wurde geschlossen, dass der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe die Basizität und damit in diesem Falle die Nukleophilie der Aminofunktion so stark herab setzt, dass selbst der Angriff an der aktivierten Carbonsäure nicht stattfindet. Eine Vergleichsreaktion mit Anilin anstelle des 4-Nitroanilins **58** führte allerdings zu demselben Ergebnis, eine Umsetzung wurde nicht beobachtet. Der mesomere Effekt des Benzolringes scheint in diesen Verbindungen bereits für eine deutliche Reduzierung der Nukleophilie ausreichend zu

sein, sodass die Aminofunktion nicht aktiv genug für den Angriff an der Carbonsäure **75** ist. Die Nitrogruppe sollte diesen Effekt zusätzlich verstärken.

Das Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** sollte verglichen mit der aktivierten Carbonsäure aufgrund der besseren Abgangsgruppe eine höhere Aktivität zeigen. Eine Umsetzung mit dem nukleophil schwach aktiven 4-Nitroanilin **58** sollte demnach eventuell möglich sein. Die Reaktion wurde mittels Schlenktechnik durchgeführt. Das C₆₀-PCBCl **77** und das Nitroanilin **58** wurden in trockenem Toluol gelöst und die Lösung anschließend mit Pyridin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 52).

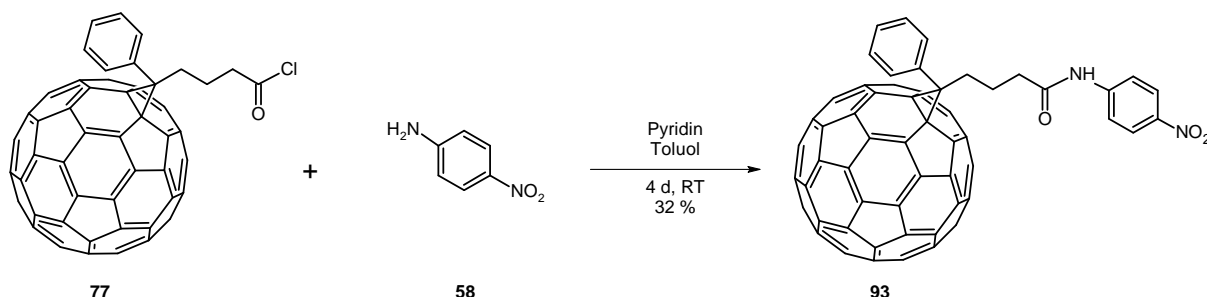


Abbildung 52: Alternative Umsetzung des Carbonsäurechlorids **77** mit 4-Nitroanilin **58**.

Nach Säulenchromatographie konnte das mit 4-Nitroanilin funktionalisierte Fullerene **93** aus Toluol/Ethylacetat 10 : 1 als schwarzer Feststoff in 32 % Ausbeute erhalten werden. Mit dem Säurechlorid **77** ist die Synthese somit möglich, was für eine erhöhte Reaktivität im Vergleich mit der aktivierten Carbonsäure spricht. Das mit 4-Nitroanilin funktionalisierte C₆₀-Derivat **93** zeigt typisches Fullerenverhalten. Die Löslichkeit ist in Toluol und Chloroform gut, in polaren Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Ethanol ist die Verbindung **93** unlöslich.

Fluoreszenzmessungen wurden in Toluol durchgeführt. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ konnte die Fluoreszenzemission der Probe bei $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 403 \text{ nm}$ beobachtet werden. Die Verbindung **93** weist somit in Übereinstimmung mit dem Fast Violet-Produkt **92** eine Emission im Violetten auf.

Im Dispersionsgelb **59** ist das zentrale Anilin in *para*-Position mit einem weiteren 2,4-Dinitroanilin funktionalisiert. Aus der Struktur des Farbstoffes **59** wurde daher eine schwächer ausgeprägte Nukleophilie der Aminofunktion als bei den Verbindungen Anilin und 4-Nitroanilin **58** abgeleitet. Kopplungsreaktionen mit der Carbonsäure **75** wurden infolgedessen nicht durchgeführt. Die Umsetzung mit dem Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** wurde

analog den Reaktionen mit den bereits beschriebenen Farbstoffen ausgeführt. C_{60} -PCBCl **77** wurde in trockenem Toluol mit Dispersionsgelb **59** unter Schutzgasatmosphäre und Basenkatalyse bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen wurde die Probe säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt **94** konnte als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % aus Toluol/Ethylacetat 10 : 1 erhalten werden. Gute Löslichkeit zeigt die Verbindung **94** in Toluol und Chloroform. In polaren Lösungsmitteln und Wasser konnte keine Löslichkeit beobachtet werden.

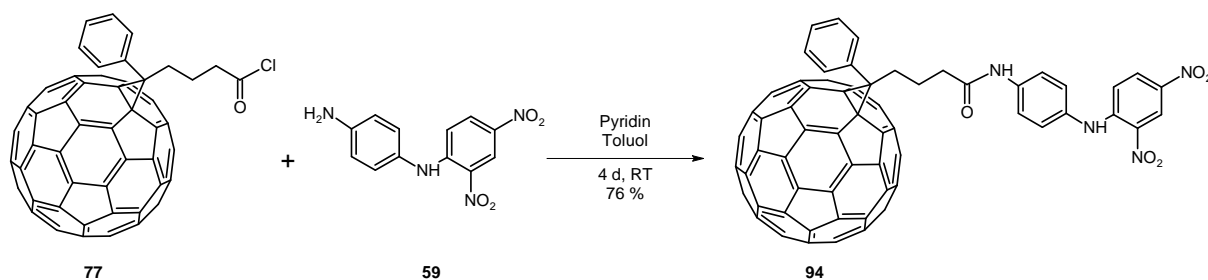


Abbildung 53: Synthese des mit Dispersionsgelb **59** funktionalisierten Fullerenderivats **94**.

Die Bestimmung der Fluoreszenz wurde zunächst in Chloroform bei einer Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 359 \text{ nm}$ vorgenommen. Die C_{60} -Dispersionsgelb-Verbindung **94** erwies sich unter diesen Bedingungen allerdings als instabil. Mit jeder weiteren Messung konnte das Maximum bei sehr unterschiedlichen Wellenlängen beobachtet werden, bis schlussendlich keine Fluoreszenz mehr wahrzunehmen war. Anscheinend reagiert die Probe in Chloroform unter Bestrahlung mit Zersetzung. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol erwies sich als erfolgreich. Bei Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$ konnte in mehreren Messungen übereinstimmend das Fluoreszenzmaximum von **94** bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 397 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die Emission erfolgt auch bei diesem Farbstoff, wie erwartet, im Violetten und damit in einem von der Fluoresceinfluoreszenz abweichenden Bereich.

Mit der Verwendung der auf dem Anilin basierenden Farbstoffe 4-Nitroanilin **58**, Dispersionsgelb **59** und Fast Violet B **57** konnte gezeigt werden, dass auch die Anbindung von Farbstoffen an Fullerene möglich ist, deren Struktur nicht auf einem Fluoresceingrundgerüst beruht. Die Fluoreszenzemission im UV-Bereich konnte durch die Anbindung an das Fullerene beibehalten werden, sodass es möglich ist Farbstoff-funktionalisierte Fullerenderivate herzustellen, die einen weiteren Bereich des Farbspektrums abdecken. Die Polarität der Verbindungen **93** und **94** konnte nur minimal gesteigert werden, sodass in polaren Lösungsmitteln keine

Löslichkeit beobachtet wird, aufgrund der Struktur der verwendeten Farbstoffe deckt sich dies allerdings mit den Erwartungen.

Ein Farbstoff, der eine gute Löslichkeit in Wasser zeigt und strukturell den Voraussetzungen einer Reaktion mit C₆₀-PCBA **75** und C₆₀-PCBCl **77** entspricht, ist Kongorot **95**. Der Diazofarbstoff weist mit zwei Aminogruppen und zwei Sulfonsäuregruppen verschiedene Positionen auf, an denen eine Reaktion stattfinden kann. Ausgegangen wurde allerdings von einer Reaktion an den Aminofunktionen. Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend angepasst. Die Hoffnung in der Umsetzung mit Kongorot **95** bestand darin, durch die zwei im Molekül gebundenen Sulfonsäurefunktionen die Löslichkeit der Fullerenverbindung **96** in polaren Lösungsmitteln deutlich zu erhöhen und eventuell sogar eine Löslichkeit in Wasser zu erreichen. Das Kongorot **95** wurde als das im Handel erhältliche Dinatriumsalz eingesetzt. Umsetzungen mit der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** wurden nicht vorgenommen. Die Reaktionen mit dem Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** wurden analog den zuvor beschriebenen Umsetzungen durchgeführt. Das in trockenem Toluol gelöste Carbonsäurechlorid **77** wurde mit Kongorot **95** und Pyridin versetzt und die Reaktionsmischung für drei Tage unter Schutzgasatmosphäre und Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 54). Die Bildung des gewünschten Produktes **96** konnte massenspektrometrisch nicht beobachtet werden. Auch die Verlängerung der Reaktionszeit brachte keinen Erfolg. Aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnten ausschließlich C₆₀-PCBM **72**, C₆₀-PCBA **75** und der Farbstoff **95** isoliert werden. Eine Umsetzung hatte weder an den Aminofunktionen noch an den Sulfonsäuregruppen stattgefunden. Auch die mehrfache Anbindung des C₆₀-PCBCl **77** an das Kongorot **95** wurde nicht beobachtet. Zwar weist das MALDI-TOF-Massenspektrum einer Umsetzung auch Signale von Molmassen im Bereich von $m/z = 1800$ auf, diese Massen konnten allerdings weder definierten Verbindungen noch Addukten der Verbindung mit Lösungsmittel oder Base zugeordnet werden. Weitere Versuche mit Kongorot **95** wurden daraufhin nicht durchgeführt.

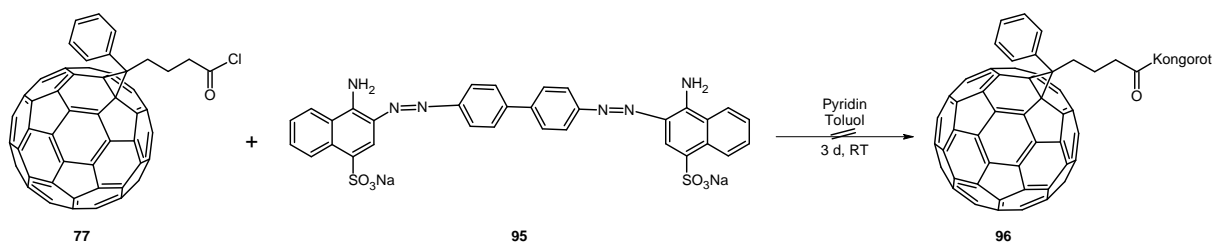


Abbildung 54: Reaktion des Carbonsäurechlorids **77** mit Kongorot **95**.

3.6 Funktionalisierung von Fulleropyrrolidinen

Die Verbindungsklasse der Fulleropyrrolidine zeichnet der am Fulleren gebundene Pyrrolidinring aus. Durch die große Bandbreite ihrer Ausgangsmaterialien konnte nahezu jede funktionelle Gruppe in die Verbindungen eingeführt werden. Dies hat den Fulleropyrrolidinen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in zahlreichen technologischen Bereichen ermöglicht^[45,54,64,108-110]. Auch auf dem Gebiet der Wasserlöslichkeit konnten mit der Synthese von Glykol-funktionalisierten Fulleropyrrolidinen deutliche Fortschritte erzielt werden^[49,51,54]. Allgemein weisen Fulleropyrrolidine aufgrund der vielfältigen Substitutionsmuster mit polaren Seitenketten häufig eine gesteigerte Polarität im Vergleich mit anderen Fullerenderivaten auf. Diese erhöhte Polarität hat die Fulleropyrrolidine zu wichtigen Komponenten in biologischen und medizinischen Forschungsfeldern werden lassen. Vor allem die Funktionalisierung mit Aminosäuren und Peptiden hat dabei eine bedeutende Rolle gespielt. In den letzten Jahrzehnten konnten zahlreiche Fulleren-funktionalisierte Aminosäuren, Peptide und Proteine synthetisiert werden, die an spezielle biologische und medizinische Anwendungen, z. B. die Inhibition der HIV-Protease, angepasst oder in natürliche Strukturen eingebaut werden konnten^[110,153,158]. Im Zuge dessen konnte die größte unnatürliche Aminosäure, das Fullero-prolin **98**, dargestellt werden^[119]. Die Verbindung kann sowohl an der Amino- als auch der Carboxygruppe funktionalisiert werden, was sie für die Darstellung weiterer Fulleropyrrolidinderivate zu einem vielseitigen Ausgangsmaterial macht. Die schlechte Löslichkeit des Fullero-prolins **98** steht einer breiten Anwendung allerdings im Wege. Dieser Nachteil lässt sich aber durch Funktionalisierung vermindern.

Trotz der schlechten Löslichkeit wurde das Fullero-prolin **98** als Ausgangsmaterial für die Funktionalisierung mit dem Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein-5-isothiocyanat **55** (FITC) ausgewählt. Es wurde bei der Umsetzung mit FITC **55** von einer Funktionalisierung der Aminofunktion des Pyrrolidinringes ausgegangen.

Das Fullero-prolin **98** kann durch saure Esterspaltung aus dem entsprechenden *tert*-Butylester **97** hergestellt werden. Dieser wird aus der Reaktion von Glycin-*tert*-butylester **78** mit Paraformaldehyd und C₆₀ in siedendem Toluol erhalten. Die Verbindung **97** erwies sich allerdings als instabil. Durch Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure lässt sie sich aber in das stabile und entschützte Triflatsalz des Fullero-prolins **99** überführen (Abbildung 55). Eine wei-

tere Möglichkeit, den *tert*-Butylester **97** zu stabilisieren, bietet die Funktionalisierung der Aminofunktion *in situ* ^[119].

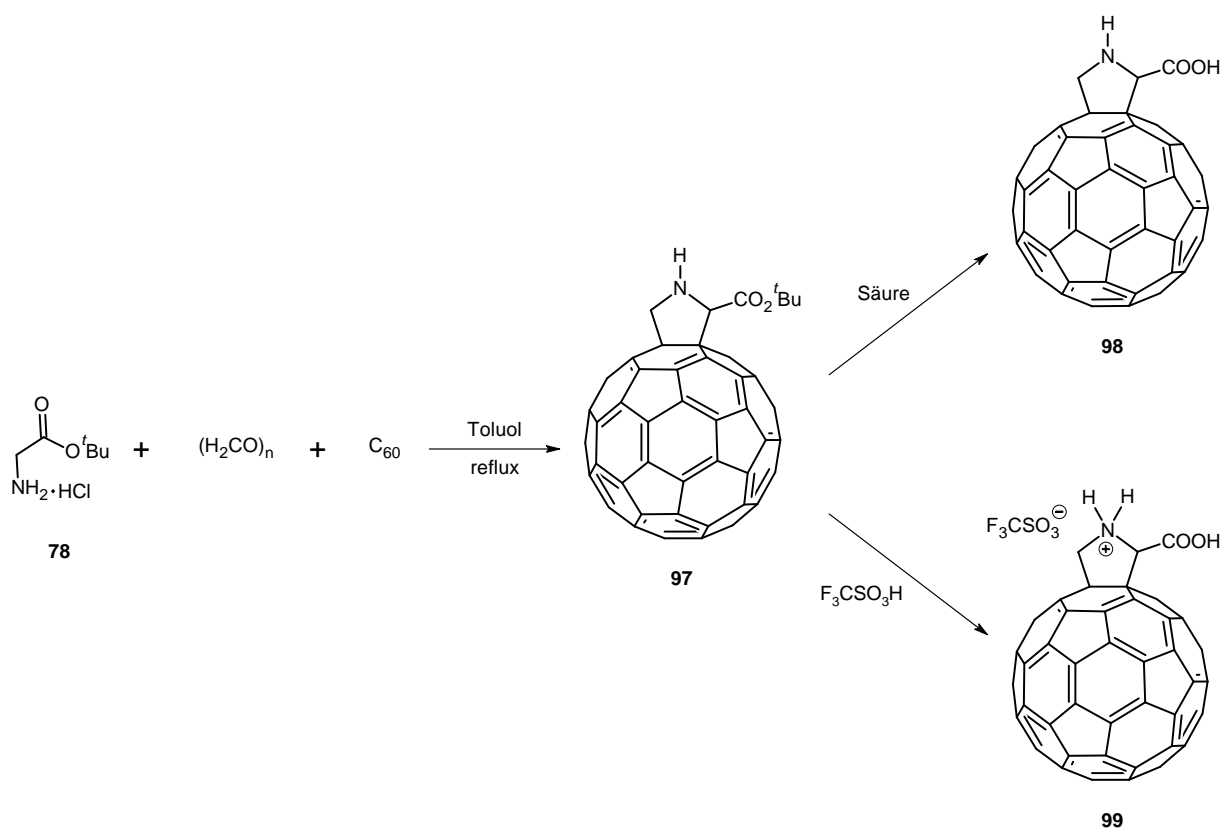


Abbildung 55: Synthese des Fulleroprolin-*tert*-Butylesters **97** und die Bildung des Fulleroproline **98** und des Triflatsalzes **99** durch Esterspaltung.

In der Umsetzung mit FITC **55** wurde der *tert*-Butylester **97** in den ersten Ansätzen in das Fulleroprolin-Triflat **99** überführt und anschließend mit dem in Ethanol gelösten FITC **55** versetzt. Die Mischung wurde für zwei Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle wurde mittels Massenspektrometrie durchgeführt. Eine Produktbildung **100** konnte dabei nicht beobachtet werden (Abbildung 56).

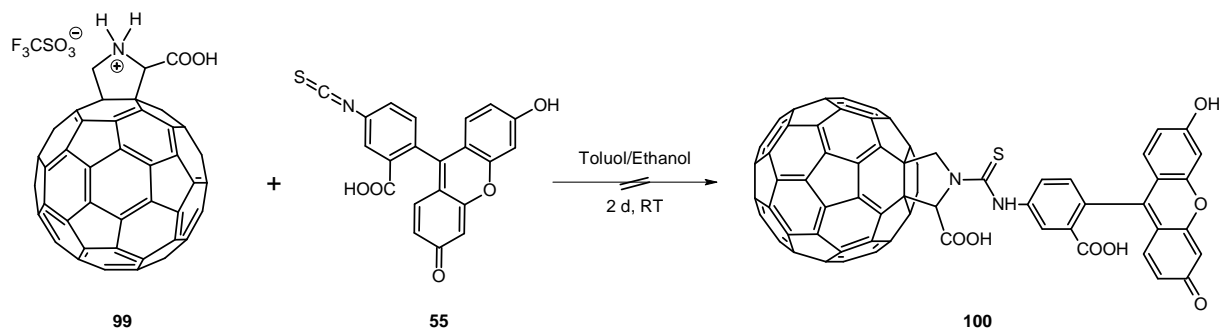


Abbildung 56: Umsetzung des FITC **55** mit dem Triflat **99** des Fulleroprolins **98**.

Da die Reaktion über das Triflat **99** nicht zum Erfolg geführt hatte, wurde die Funktionalisierung der Aminofunktion des *tert*-Butylesters **97** versucht. Nach Abschluss der Reaktion zum *tert*-Butylester **97** wurde das FITC **55** in Ethanol ohne weitere Aufarbeitung in die Reaktionslösung gegeben. Die Mischung wurde anschließend für mehrere Tage bei Raumtemperatur und unter Lichtabschluss gerührt. Das gewünschte Produkt, der mit FITC-funktionalisierte *tert*-Butylester **101**, konnte nicht erhalten werden (Abbildung 57).

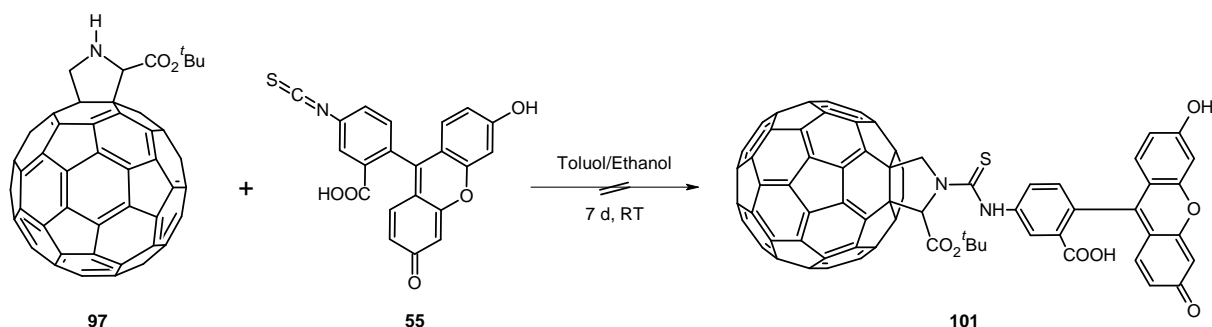


Abbildung 57: Umsetzung des *tert*-Butylesters **97** mit FITC **55** *in situ*.

Das Fulleroprolin **98** und sein *tert*-Butylester-Derivat **97** erwiesen sich als Ausgangsmaterialien für die Funktionalisierung mit FITC **55** als ungeeignet. Als Ausgangsmaterial wurde in den weiteren Reaktionen das *N*-Triphenylmethylfulleropyrrolidin **103** verwendet. Es lässt sich aus der Umsetzung von *N*-Triphenylmethyl-5-oxazolidinon **102** mit C₆₀ erhalten. Die am Stickstoffatom gebundene Tritylgruppe kann leicht durch Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure entfernt werden. Das formal als Zwischenprodukt entstehende Amin **104** lässt sich mit zahlreichen Elektrophilen umsetzen ^[107].

Zur Umsetzung mit FITC **55** wurde das Tritylfulleropyrrolidin **103** zunächst in Dichlormethan suspendiert und durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure unter Abspaltung der Tri-

phenylmethylgruppe in das entsprechende Triflatsalz des freien Amins **104** überführt. Eine Suspension des Triflates in Dichlormethan wurde zur Freisetzung des Amins **104** mit Pyridin versetzt^[107]. FITC **55** wurde im Anschluss daran als Suspension in Dichlormethan hinzugegeben. Die Mischung wurde unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur für sechs Tage gerührt. Dabei bildete sich das FITC-funktionalisierte Fulleropyrrolidin **105** als brauner Niederschlag, der durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt werden konnte (Abbildung 58).

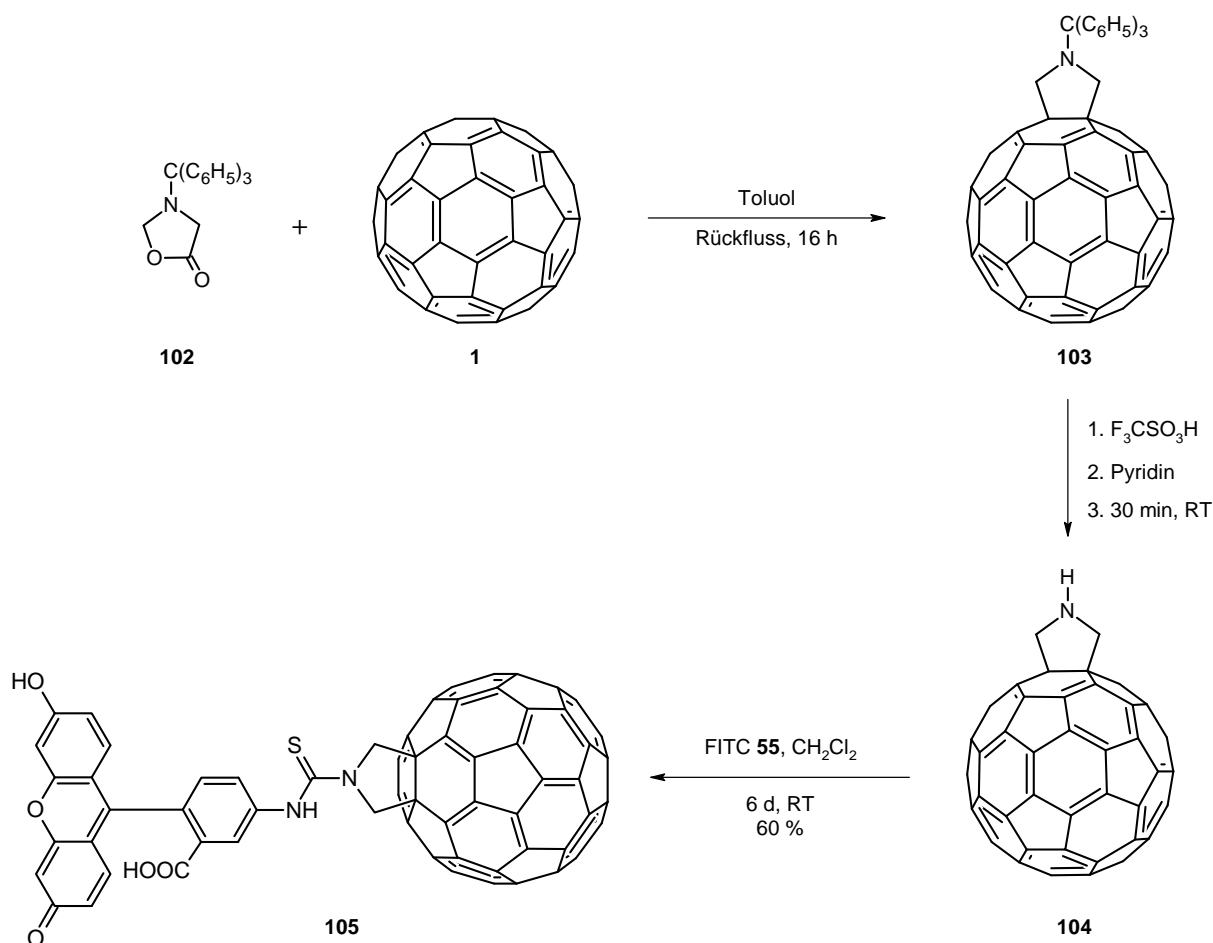


Abbildung 58: Darstellung des mit FITC **55** funktionalisierten Fulleropyrrolidins **105** aus dem Tritylfulleropyrrolidin **103**.

Erstaunlicherweise erwies sich die Verbindung **105** in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als unlöslich. Nur in Ethanol, Methanol und Wasser konnte eine minimale Löslichkeit beobachtet werden. In Ethanol konnten Konzentrationen von bis zu 10^{-6} M erreicht werden^[120]. Die Ethanollösungen, die nach Behandlung mit Ultraschall und Filtration erhalten werden konnten, zeigten aus massenspektrometrischen Untersuchungen eine Stabili-

tät von mehreren Wochen, unter hydrolytischer Zersetzung der Verbindung. In Wasser zersetzte sich das Produkt **105** dagegen innerhalb weniger Stunden unter Hydrolyse der Thioharnstofffunktion.

Die Verbindung **105** zeigt, wie erwartet, ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften. Fluoreszenzmessungen wurden sowohl in Lösung als auch im Feststoff durchgeführt. Bei beiden Methoden wurde der für das neutrale FITC charakteristische Doppelpeak beobachtet^[173]. In einer Ethanollösung trat das Signal bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm bei Wellenlängen von $\lambda(\text{em}) = 516$ und 539 nm auf (Abbildung 59). In den Messungen des Feststoffes wurde das Doppelsignal bei $\lambda(\text{em}) = 540$ und 550 nm beobachtet. Die Anregung erfolgte im Feststoff zusätzlich zu $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm auch bei $\lambda_{\text{ex}} = 460$ nm.

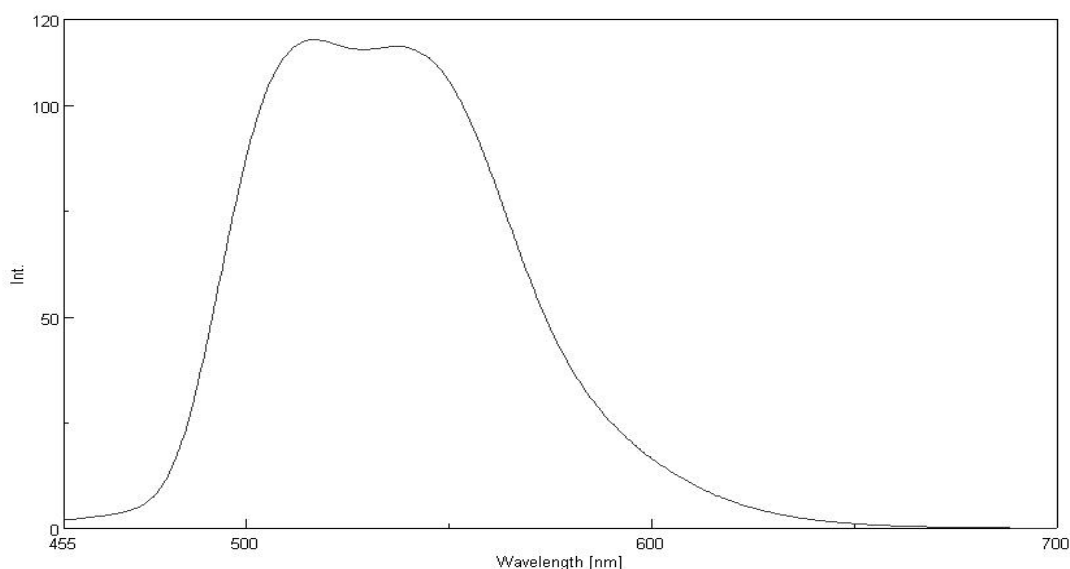


Abbildung 59: Fluoreszenzspektrum der Verbindung **105** in Ethanol mit dem für das FITC **55** charakteristischen Doppelsignal.

Die Charakterisierung der Verbindung **105** erwies sich aufgrund der schlechten Löslichkeit als ausgesprochen schwierig und erfolgte vornehmlich mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die eine Auswertung ermöglichten, konnten nicht erhalten werden.

Ein dem FITC **55** strukturell verwandter Farbstoff ist das Rhodamin B-isothiocyanat **56**. Er unterscheidet sich vom FITC **55** durch den Austausch der im FITC **55** an der Xantheneinheit des Fluoresceingrundgerüsts gebundenen OH-Gruppen gegen Diethylaminofunktionen. Sein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}(\text{abs.}) = 555$ nm ist gegenüber dem des

FITC **55** ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs.}) = 492 \text{ nm}$) leicht zu längeren Wellenlängen verschoben. In der Hoffnung, durch Anbindung an ein Fulleren ein Farbstoff-funktionalisiertes Derivat herstellen zu können, das eine Fluoreszenz im langwelligen Bereich zeigt, wurde Rhodamin B-isothiocyanat **56** zur Umsetzung mit *N*-Triphenylmethylpyrrolidin- C_{60} **103** ausgewählt. Das Fulleropyrrolidin **103** wurde zunächst, analog der Umsetzung mit dem FITC **55**, mit Trifluormethansulfonsäure in das entsprechende Triflat des freien Amins **104** überführt. Das Triflat wurde anschließend in Dichlormethan mit Pyridin und dem Farbstoff versetzt. Die Reaktionsmischung wurde sechs Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 60).

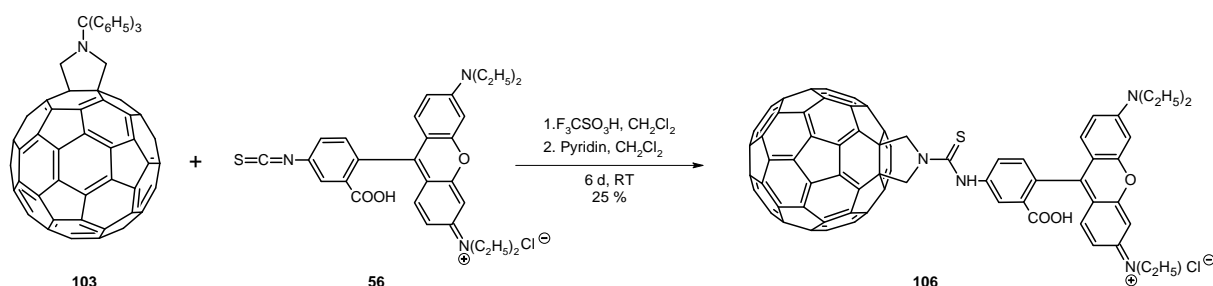


Abbildung 60: Umsetzung des Tritylfulleropyrrolidins **103** mit Rhodamin B-isothiocyanat **56**.

Im Unterschied zum FITC **55** wurde das Auftreten eines Niederschlages in der Reaktionsmischung bei der Reaktion mit dem Rhodamin B-isothiocyanat **56** nicht beobachtet. Das massenspektrometrisch detektierte Produkt **106** zeigt folglich ein anderes Lösungsverhalten als die FITC-Verbindung **105**. Ein Abtrennen mittels Zentrifugieren war in diesem Falle nicht möglich. Die Reinigung sollte aus diesem Grunde über Säulenchromatographie erfolgen. Die Verwendung zahlreicher Laufmittel unterschiedlicher Polarität und deren Mischungen führte nicht zur Isolierung des Produktes **106**. Als erfolgreich erwies sich die Ausfällung mittels Methanol. Das mit Rhodamin B-isothiocyanat **56** funktionalisierte Fulleropyrrolidin **106** konnte in 25 % Ausbeute als brauner, leicht rosa Feststoff aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Die Schwierigkeiten während des Reinigungsprozesses lassen Rückschlüsse auf die veränderte Löslichkeit der Rhodaminverbindung **106** gegenüber dem FITC-Derivat **105** zu. Die Verbindung **106** zeigt in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Chloroform eine schwache bis gute Löslichkeit. In Ethanol und Methanol ist die Löslichkeit minimal, die Verbindung kann massenspektrometrisch in den Lösungen nachgewiesen werden. Eine Löslichkeit in Wasser konnte dagegen nicht beobachtet werden. Das Rhodamin-Fulleropyrrolidin **106** erweist sich allerdings in wässrigen Suspensionen über einen Zeitraum von

mehreren Wochen stabil, sodass es in dieser Form in biologischen Anwendungen verwendet werden kann. Die Hydrolyse wird in diesen Suspensionen in geringem Ausmaß beobachtet.

Die Fluoreszenzemission des Rhodamin B-Fulleropyrrolidins **106** wurde bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 575 \text{ nm}$ beobachtet. Die Messungen wurden in einer Chloroformlösung durchgeführt, die Anregung erfolgte bei Wellenlängen von $\lambda_{\text{ex}} = 540 \text{ nm}$. Eine Funktionalisierung mit Farbstoffen, die ihre Fluoreszenzemission im längerwelligen Bereich zeigen, ist folglich unter Erhalt der Emissionseigenschaften möglich.

3.7 Fullerenole als Ausgangsmaterialien

Mit den Kalium- und Natriumsalzen polyhydroxylierter Fullerene beinhaltet die Substanzklasse der Fullerenole Verbindungen, die eine sehr gute Löslichkeit in Wasser zeigen^[78,79]. Ihre Verwendung in biologischen und technischen Untersuchungen war bisher allerdings sehr eingeschränkt^[45,88]. Den großen Nachteil für den Einsatz in speziellen Anwendungen stellt ihre immer noch ungeklärte Struktur dar^[80-84]. Anpassungen an spezifische Anforderungen, wie das z. B. bei den Fulleropyrrolidinen oder Methanofullerenen über spezielle Seitenketten möglich ist, sind aus diesem Grunde nahezu ausgeschlossen oder nur unter Schwierigkeiten möglich. Funktionalisierungen der Hydroxyfunktionen sind nur von den Monohydroxyfullerenderivaten bekannt, die eine definierte Struktur besitzen. Diese Verbindungen sind allerdings nahezu unlöslich^[86,87].

Aus der Chemie mesoporöser Silikate ist die Oberflächenfunktionalisierung mit Silanen bekannt. Die an der Oberfläche der Silikatstrukturen gebundenen OH-Gruppen werden dabei hauptsächlich mit Organosilanen $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$, seltener durch Reaktion von Chlorsilanen ClSiR_3 oder Silazanen $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$ silyliert^[174,175]. Unter Verwendung von Aminopropylsilanen, wie APTMS oder APTES, lassen sich an der Oberfläche Aminofunktionen einführen, an denen Farbstoffe wie FITC **55** oder Spiropyran **60** angebunden werden können, um die Oberflächenbelegung zu bestimmen^[176,177]. Die Silylierung der polyhydroxylierten Fullerene mit Organosilanen könnte eine Möglichkeit darstellen, diese Verbindungen zu funktionalisieren und mit einer Farbstofffunktionalisierung zu kombinieren.

Als Ausgangsmaterial wurde die Verbindung $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24-26}$ ausgewählt, die als Natriumsalz vorliegt und aufgrund ihrer ionischen Struktur vollständig wasserlöslich ist^[79]. Die Umset-

zung mit dem Aminosilan APTMS erfolgte in Toluol. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Charakterisierung des Reaktionsrückstandes mittels Massenspektrometrie ergab hauptsächlich das Ausgangsmaterial $C_{60}(OH)_{24-26}$ und eine komplexe Mischung weiterer Signale, denen keine definierte Verbindung zugeordnet werden konnte. Eine Trennung wurde daher nicht vorgenommen. Auf weitere Umsetzungen mit $C_{60}(OH)_{24-26}$ wurde verzichtet.

Die Verbindung $C_{60}(OH)_{26}$ lässt sich aus der Umsetzung von $C_{60}Br_{24}$ mit Wasser in Dioxan gewinnen^[85]. Aufgrund ihres nichtionischen Charakters ist sie zwar in Wasser unlöslich, die an der C_{60} -Oberfläche gebundenen OH-Gruppen sollten aber eher den Silanolgruppen der Silikatoberfläche entsprechen als denen durch Natriumionen koordinierten Oxoanionen der Verbindung $C_{60}(OH)_{24-26}$. $C_{60}(OH)_{26}$ wurde daher als Modellverbindung ausgewählt, um zu prüfen, ob eine Funktionalisierung mit Aminosilanen überhaupt möglich ist. Das $C_{60}(OH)_{26}$ wurde dazu unter Erhitzen mit APTMS in Toluol umgesetzt. Aus der Reaktion wurde ein brauner Feststoff erhalten, der bei der Charakterisierung mittels Massenspektrometrie eine sehr komplexe Zusammensetzung aufwies. Eine Zuordnung der Signale zu definierten Verbindungen erwies sich auch in diesem Falle als nicht möglich. Der Versuch, den Feststoff nachträglich mit FITC **55** zu funktionalisieren, um die Anbindung des APTMS an der C_{60} -Oberfläche zu überprüfen, brachte keinen Erfolg. Die erhaltenen Spektren zeigten ausschließlich die komplexe Produktmischung der Umsetzung mit APTMS.

Eine Funktionalisierung der Verbindung $C_{60}(OH)_{26}$ konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaktionen mit Fullerenolen als Ausgangsmaterialien wurden daraufhin eingestellt und nicht weiter verfolgt.

3.8 Die Einführung von Aminofunktionen an der C₆₀-Oberfläche

Die in den beschriebenen Funktionalisierungen eingesetzten Farbstoffe haben mit Ausnahme des FITC **55** und des Rhodamin B-isothiocyanates **56** die gemeinsame Eigenschaft, über Aminofunktionen zu verfügen, die in der Umsetzung mit C₆₀-Carbonsäuren oder C₆₀-Carbonsäurederivaten unter Amidbildung reagieren können. Diese Voraussetzung schränkt die Bandbreite der Funktionalisierungsreaktionen mit Farbstoffen deutlich ein, da sie die große Klasse der Farbstoffe mit abweichenden funktionellen Gruppen ausschließt. Reaktionen mit Farbstoffen, die über Carbonsäurefunktionen verfügen, z. B. das Fluorescein selbst, sind somit nicht möglich. Ihre Umsetzung mit Fullerenen setzt die Anwesenheit einer geeigneten funktionellen Gruppe, z. B. einer Aminofunktion, im Fullerenderivat voraus.

Fullerenderivate mit Aminofunktionen sind hauptsächlich von den Fulleropyrrolidinen bekannt und selbst dort auf wenige Verbindungen beschränkt. Der Pyrrolidinstickstoff, der auch eine Aminofunktion darstellt, ist durch die Wechselwirkung mit dem Fulleren in seiner Basizität und Nukleophilie stark reduziert^[121,122]. Nachträgliche Funktionalisierungen sind daher nur mit wenigen elektrophilen Verbindungen bekannt^[107,119,120]. Der Hauptanteil der am Pyrrolidinstickstoff funktionalisierten Fulleropyrrolidine wird unter Verwendung geeigneter, bereits am Stickstoffatom funktionalisierter Ausgangsverbindungen dargestellt^[49,154]. Auch von den Methanofullerenen und Fulleroïden sind Derivate mit Aminofunktionen an der Methylenbrücke oder in den Seitenketten unbekannt.

Als Ursache für den geringen Umfang an aminofunktionalisierten Fullerenderivaten wird die hohe Reaktivität des C₆₀ gegenüber Aminen angesehen. C₆₀ reagiert, wie bei den nukleophilen Additionen bereits angesprochen, mit verschiedenen aliphatischen Aminen unter Bildung von Hydroaminoverbindungen. Die Umsetzungen sind sowohl im Amin als Lösungsmittel als auch in Lösung möglich. Aufgrund der hohen Reaktivität werden in diesen Reaktionen für gewöhnlich keine definierten Aminoverbindungen gebildet, sondern Polyaddukte mit variabler chemischer Zusammensetzung, vergleichbar mit den Fullerenolen. Weitere Funktionalisierungen dieser Aminofullerenverbindungen sind wegen der komplexen Produktverteilung unbekannt^[70,73-77]. Bei Umsetzungen mit Aminosäuren oder Peptiden wurden daher, als Folge der hohen Reaktivität des C₆₀ gegenüber Aminen, C₆₀-Carbonsäuren oder -Carbonsäurederivate als Ausgangsmaterialien verwendet und mit den entsprechenden Aminofunktionen der Aminosäuren oder Peptidketten umgesetzt. Die bei einer Verwendung von aminofunktionali-

sierten Fullerenderivaten eventuell auftretende Konkurrenzreaktion, die Reaktion der Amino-
gruppe mit einem weiteren Fulleren, sollte auf diese Weise unterbunden wer-
den [101,104,105,110,153].

Der Gedanke an aminofunktionalisierten Fullerenderivate kam durch das Vorhaben auf, das C_{60} mit dem Spiropyran **60** zu funktionalisieren. Das Spiropyran **60** gehört zu der Gruppe der photochromen Moleküle, einer Klasse von Verbindungen, die auf die Bestrahlung mit Licht mit einer Farbänderung reagieren. Der Photochromismus ist eine Folge der Photoisomerisierung dieser Verbindungen, die durch die Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge hervorgerufen wird. Die Spiropyrane **60** liegen, wenn sie dem sichtbaren Licht ausgesetzt sind, in der unpolaren „geschlossenen“ Form **60** vor, welche hauptsächlich im Ultravioletten absorbiert. Sie sind daher vollständig oder nahezu farblos. Durch Bestrahlung mit UV-Licht tritt eine Isomerisierung ein, in deren Verlauf die Spirobinding gespalten wird. In der Folge entsteht die polare, farbige sogenannte „offene“ Form **60a**. Die offene Form **60a** kann als Resonanzhybrid zwischen einer zwitterionischen und einer neutralen chinoiden Form beschrieben werden. Der zwitterionischen Form kommt dabei mehr Gewicht zu, da in der neutralen Form die Aromatizität des sauerstoff-tragenden Ringes verloren geht (Abbildung 61).

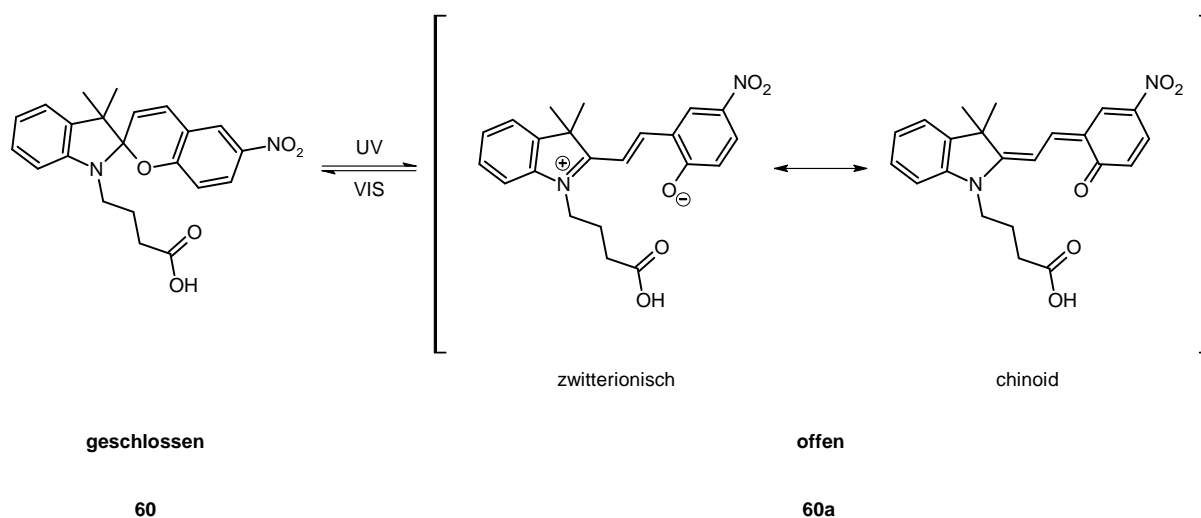


Abbildung 61: Molekulare Struktur von Spiropyran **60** in der geschlossenen und der offenen Form **60a**.

Die meisten, in der offenen Form **60a** vorliegenden Spiropyrane können thermisch oder durch Bestrahlung mit Wellenlängen um die $\lambda_{\text{max}}(\text{abs.}) = 530 \text{ nm}$ in die geschlossene Form **60**

überführt werden. Daher ist es möglich, Spiropyrane **60** durch Bestrahlung von UV- oder sichtbarem Licht in die unterschiedlichen Formen zu überführen und somit auch die Farbeigenschaften anzupassen. Dieses Verhalten macht Spiropyrane **60** zu idealen Komponenten in optischen Systemen oder Anwendungen ^[178,179,180].

Die Funktionalisierung von Fullerenderivaten mit Spiropyran **60** sollte den Zugang zu „schaltbaren“ Verbindungen ermöglichen und somit neue Möglichkeiten auf den Gebieten der optischen Bauteile, der Photovoltaik oder in biologische Anwendungen eröffnen. Die Anwesenheit einer Nitrogruppe im Farbstoff könnte darüber hinaus zur Verbesserung der Elektronenübertragung und der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff beitragen. Für die Funktionalisierung der Fullerene besitzen die Spiropyrane **60** allerdings einen großen strukturellen Nachteil. Die einzige funktionelle Gruppe, die einer chemischen Reaktion zugänglich ist, ist eine Carbonsäurefunktion. Eine Umsetzung mit den Fullerenderivaten C₆₀-PCBA **75** und C₆₀-PCBCl **77** ist damit ausgeschlossen. Da ein geeignetes aminofunktionalisiertes Fullerenderivat für die Umsetzung mit dem Spiropyran **60** nicht zur Verfügung stand, wurde zunächst versucht, während der Synthese des Spiropyrans **60** die Carbonsäure durch eine Aminofunktion zu ersetzen, indem anstelle des Methyl-4-brombutyrates 4-(Boc-amino)butylbromid **108** eingesetzt wurde ^[179,180]. Das gewünschte aminofunktionalisierte Spiropyran **110** konnte aus diesen Synthesen allerdings nicht gewonnen werden (Abbildung 62).

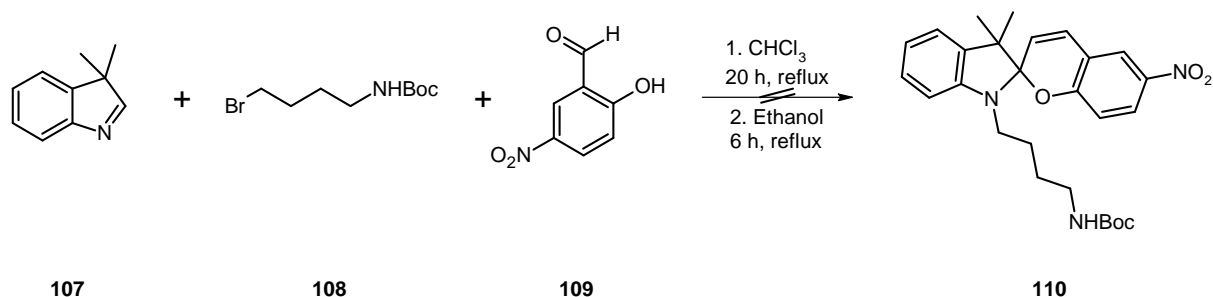


Abbildung 62: Alternativer Syntheseweg zur Einführung einer Aminofunktion in das Spiropyran **60**.

Da die Umwandlung der Carbonsäurefunktion des Spiropyrans **60** in eine Aminofunktion nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde die Synthese eines, der Verbindung **71** entsprechenden, Boc-geschützten Aminosylhydrazons **114** erwogen (Abbildung 63). Dieses sollte mit C₆₀ unter Bildung einer Verbindung **115** umgesetzt werden, in der der Methylester des C₆₀-PCBM **72** durch eine Aminofunktion ersetzt wurde. In einer Mannich-Reaktion

wurde dazu Acetophenon **111** mit Formaldehyd **24** und dem zweifach Boc-geschützten Amin Di-*tert*-Butyl-iminodicarboxylat **112** umgesetzt^[181]. Das gewünschte zweifach Boc-geschützte Benzoylethylamin **113** konnte allerdings unter zahlreichen, verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht dargestellt werden. Die Synthese der sich vom C₆₀-PCBM **72** ableitenden Aminoverbindung **115** wurde daraufhin nicht weiter verfolgt.

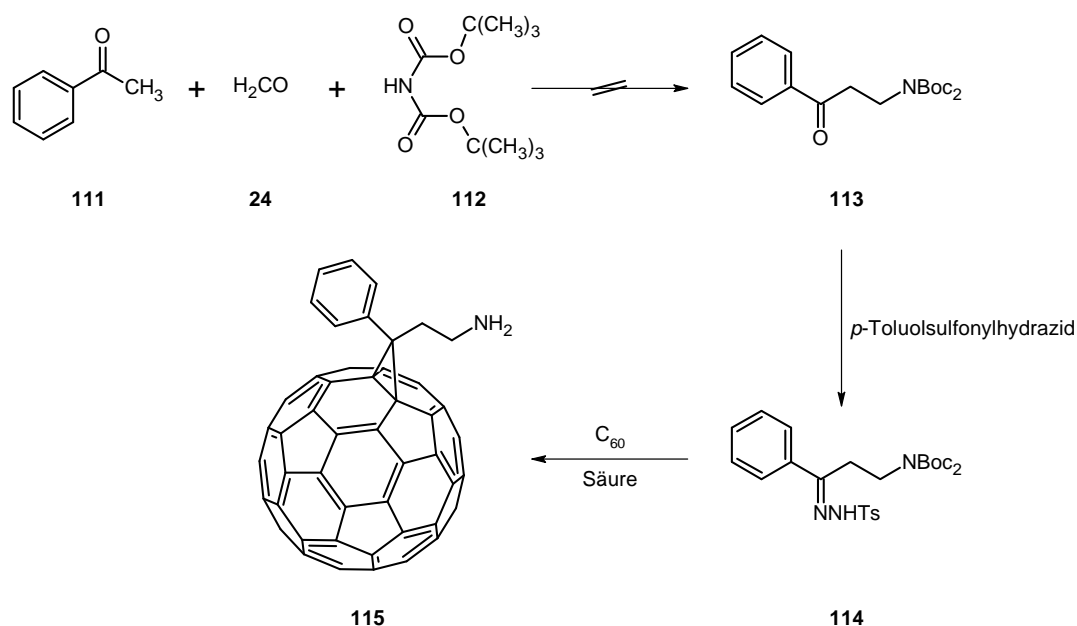


Abbildung 63: Mögliche Syntheseroute eines aminofunktionalisierten Fulleren **115** über das entsprechende Tosylhydrazon **114**.

Eine der wenigen bekannten, mit Aminogruppen funktionalisierten Fullerenverbindungen ist das Fulleropyrrolidin **119**. Verbindungen dieses Typs können aus der Umsetzung *N*-funktionalisierter Glycine mit 1,3-Bis[*(tert*-butoxycarbonyl)amino]-2-propanon **117** erhalten werden (Abbildung 64)^[50,182]. Nach Entschützen sollte eine Funktionalisierung der Aminofunktionen möglich sein. Die Reaktionen zu den Fulleropyrrolidinen **119/120** wurden mit *N*-Methylglycin **116** (Sarcosin) und *N*-Triphenylmethylglycin **118** durchgeführt. In beiden Reaktionen konnten die Produkte **119/120** ausschließlich spektrometrisch nachgewiesen werden, eine Isolierung gelang nicht. Versuche, durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Der als vielversprechend angenommene Reaktionsweg konnte nicht weiterverfolgt werden.

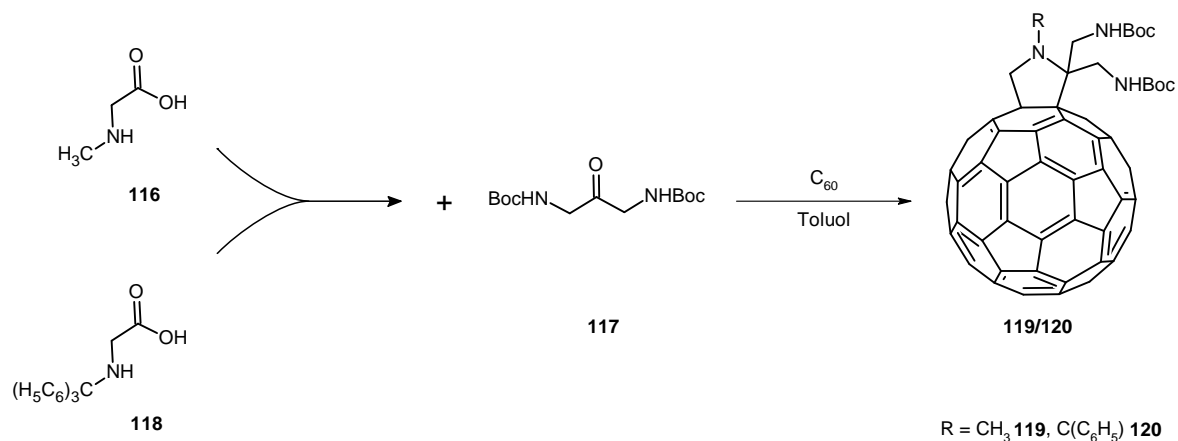


Abbildung 64: Syntheseroute der mit Aminogruppen modifizierten Fulleropyrrolidine **119** und **120**.

Nachdem aus dem Aufbau des C₆₀-PCBM-Analogon **115** und der Synthese der Fulleropyrrolidine **119/120** die gewünschten Produkte nicht erhalten werden konnten, wurde erneut die Umsetzung des C₆₀ mit einem aminofunktionalisierten Diazomethan in Erwägung gezogen. Dazu wurde das in den Fulleropyrrolidinsynthesen **119/120** eingesetzte 1,3-Bis[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-2-propanon **117** in Methanol mit *p*-Toluolsulfonylhydrazid umgesetzt [159,182]. Nach Umkristallisation konnte das gebildete Tosylhydrazon **121** in 55 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden (Abbildung 65).

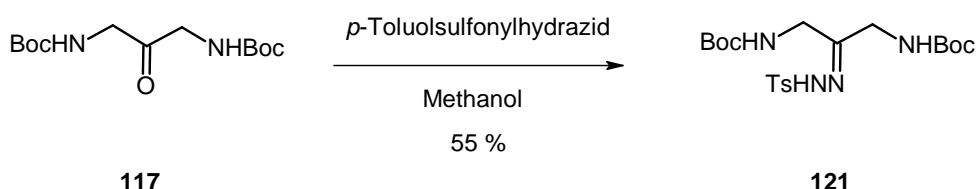


Abbildung 65: Darstellung des zweifach Boc-geschützten Diaminotosylhydrazons **121**.

Die Reaktion mit dem C₆₀ erfolgte nach den vom C₆₀-PCBM **72** bekannten Reaktionsbedingungen in 1,2-Dichlorbenzol/Pyridin mit Natriummethanolat als Base bei 70 °C [159]. Eine Umsetzung konnte jedoch nicht beobachtet werden (Abbildung 66). Weder die Änderung des Lösungsmittels zu Toluol, Chloroform und Toluol/Chloroform-Mischungen noch der Austausch der Base Natriummethanolat gegen Triethylamin oder DBU führten zu einem positiven Reaktionsverlauf. Die Ursachen des negativen Reaktionsverlaufes konnten bisher nicht ermittelt werden. Ob das intermediär auftretende und für die Reaktion mit dem C₆₀ entscheidende Diazomethan nicht gebildet wird oder ob die elektronenziehenden Aminogruppen die Elektro-

nendichte am Diazomethan-Kohlenstoffatom soweit herabsetzen, dass eine Reaktion mit dem C_{60} nicht möglich ist, konnte nicht geklärt werden.

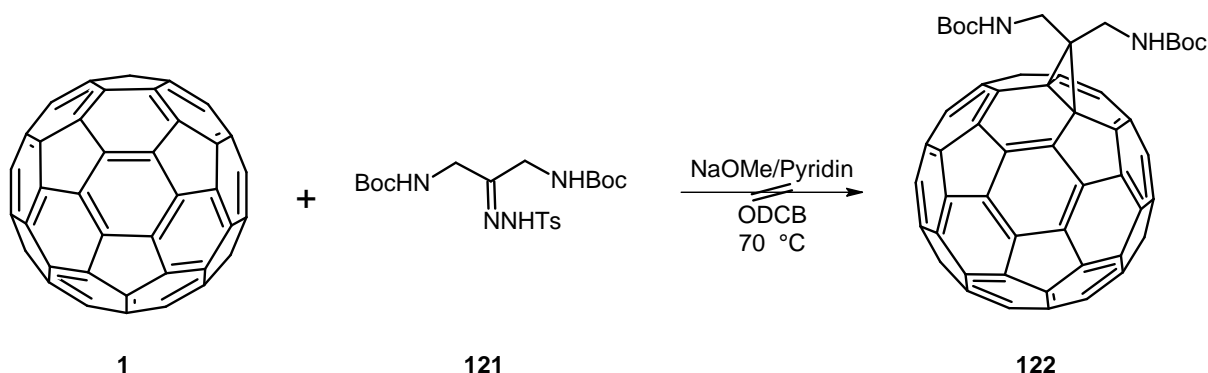


Abbildung 66: Umsetzung des Diaminotosylhydrazons **121** mit C_{60} .

In einem weiteren Versuch wurde das Boc-geschützte Tosylhydrazon **121** zunächst mit Trifluoressigsäure entschützt. Die Umsetzung mit C_{60} wurde in 1,2-Dichlorbenzol/Pyridin mit Natriummethanolat durchgeführt ^[159]. Die Entstehung des gewünschten Diaminomethanfullerens konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde eine komplexe Produktmischung erhalten. Diese weist allerdings Anzeichen für eine Anbindung der Aminofunktionen und Ringschlussreaktionen an der C_{60} -Oberfläche auf. Eine genaue Zuordnung der Signale aus den massenspektrometrischen Untersuchungen zu definierten Strukturen konnte bisher nicht vorgenommen werden. Die Aufklärung dieses Sachverhaltes ist aber Gegenstand momentaner Forschungsanstrengungen.

3.9 Umsetzung von C_{60} und verschiedener C_{60} -Derivate mit Diaminoglykol

Das größte ungelöste Problem in der Chemie der Fullereene stellt weiterhin die schlechte Löslichkeit des C_{60} und seiner Verbindungen in polaren Lösungsmitteln und vor allem in Wasser dar. Ein Umstand, der die Verwendung der Fullereene in biologischen und medizinischen Anwendungen stark einschränkt. Über die letzten Jahrzehnte konnten in diesem Punkt zwar große Fortschritte erzielt werden, eine vollständige Wasserlöslichkeit wurde allerdings nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen erreicht. Als einzige Substanzklasse erfüllen die salzartigen Fullerenolstrukturen diese Anforderung ^[79]. Sie haben sich allerdings nur in weni-

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, konnte die Umsetzung des C₆₀-PCBCl **77** mit einem monofunktionalisierten Aminoglykol **123** erfolgreich zur Darstellung von Fullerenverbindungen mit „viralen Proteinstrukturen“ angewandt werden^[184]. Das in diesen Umsetzungen verwendete Aminoglykol **123** ist zusätzlich zu der Aminogruppe mit einem Alkin funktionalisiert^[184]. Zur Umsetzung mit denen in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffmolekülen konnte es daher keine Verwendung finden. Das Diaminoglykol 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **125** wurde bereits erfolgreich zur Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Farbstoffen wie dem Spiropyran eingesetzt^[170]. Es stellt damit ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die entsprechenden Umsetzungen am C₆₀ dar.

Um eine Reaktion an beiden Aminofunktionen zu unterbinden, wurde das Diamin **125** zunächst selektiv an einer Aminogruppe Boc-geschützt **126** (Abbildung 68)^[170].

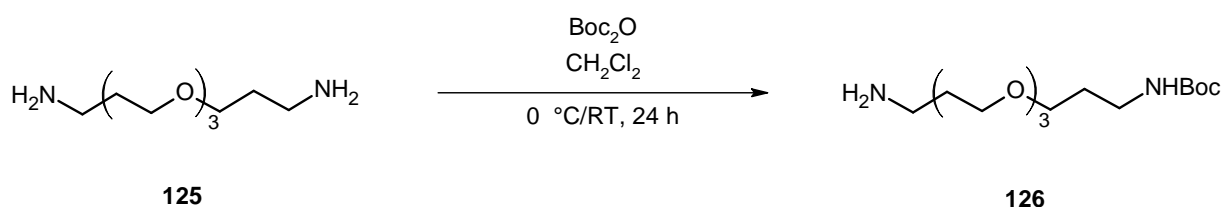


Abbildung 68: Selektive Boc-Schützung des Glykoldiamins **125**.

In der Originalvorschrift erfolgte die Anbindung des Glykols mittels Kopplungsreaktionen über die an der äußeren Oberfläche der Nanoröhren gebundenen Carbonsäuregruppen^[170]. Das mono-Boc-geschützte Diaminoglykol **126** wurde daher zunächst mit der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** umgesetzt. Die Reaktion wurde analog der Kopplung mit 5-Aminofluorescein **54** durchgeführt. Nach Aktivierung der C₆₀-Carbonsäure **75** mit DCC/BtOH in Toluol wurden das mono-Boc-geschützte Glykoldiamin **126** und als Base Triethylamin zugesetzt. Die Mischung wurde mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Eine Umsetzung zu **127** konnte nicht beobachtet werden (Abbildung 69). Um auszuschließen, dass die Reaktion der C₆₀-Carbonsäure **75** mit dem polaren Glykol **126** in Toluol als Lösungsmittel nicht unterstützt wird, wurde das Lösungsmittel gegen das in der Originalvorschrift^[170] verwendete DMF, unter Beibehaltung der weiteren Reaktionsbedingungen, ausgetauscht. Der Reaktionsverlauf konnte allerdings nicht positiv beeinflusst werden. Neben dem Ausgangsmaterial C₆₀-PCBA **75** und dem als Verunreinigung enthaltenen C₆₀-PCBM **72** zeigten die gemessenen Massenspektren zahlreiche weitere schwache Signale, die aber keiner definierten Struktur zugeordnet werden konnten.

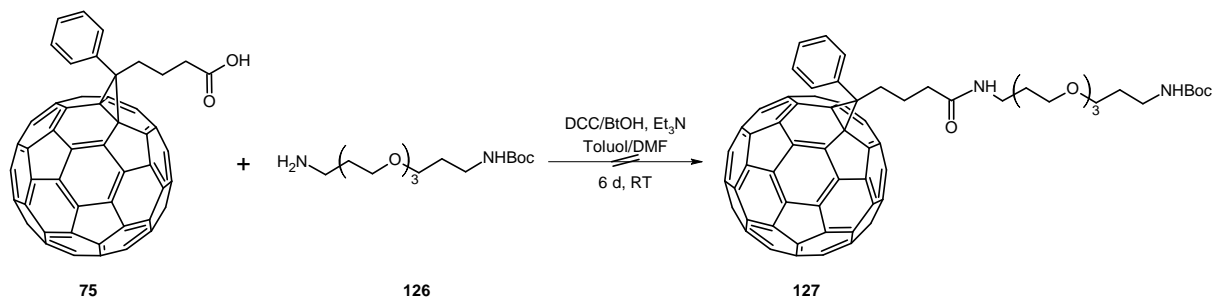


Abbildung 69: Kopplungsreaktion der Carbonsäure **75** mit dem mono-Boc-geschützten 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **126**.

Eine Änderung der Kopplungsreagenzien von DCC/BtOH zu NHS/EDC·HCl und der Base von Triethylamin zu Pyridin, wie in der Originalvorschrift ^[170] angegeben, brachte keine Verbesserung. Die gemessenen Spektren zeigten eine sehr komplexe Produktmischung, in der der Molpeak des gewünschten Produktes nicht beobachtet werden konnte. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden trotzdem säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei konnten mit Ausnahme der als Verunreinigungen enthaltenen C₆₀-PCBM **72** und C₆₀-PCBA **75** ausschließlich Mischfraktionen erhalten werden. Die ¹H-NMR-Spektren bestätigten die Komplexität dieser Fraktionen. Eine Zuordnung der Signale zu einzelnen Verbindungen scheiterte. Zusätzlich fand sich in allen Fraktionen das freie Boc-geschützte Glykoldiamin **126**, eine vollständige Abtrennung war säulenchromatographisch nicht möglich. Um zu überprüfen, ob durch Energiezufuhr eine Änderung der Produktzusammensetzung erreicht werden kann, wurde ein Reaktionsansatz für drei Stunden zum Sieden erhitzt. In den Massenspektren konnte allerdings keine Veränderung der Produktzusammensetzung festgestellt werden. Da eine Identifizierung der Reaktionsprodukte nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob eine Umsetzung des Glykoldiamins **126** mit der Carbonsäure **75** überhaupt stattgefunden hat oder ob die Aminofunktion in ihrer Nukleophilie zu schwach ist, um die aktivierte Carbonsäure anzugreifen.

Um diese Fragestellung zu überprüfen, wurde in weiteren Umsetzungen anstelle der Carbonsäure **75** das Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** eingesetzt. Die Synthese erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Toluol bei Raumtemperatur unter Basenkatalyse mit trockenem Pyridin (Abbildung 70).

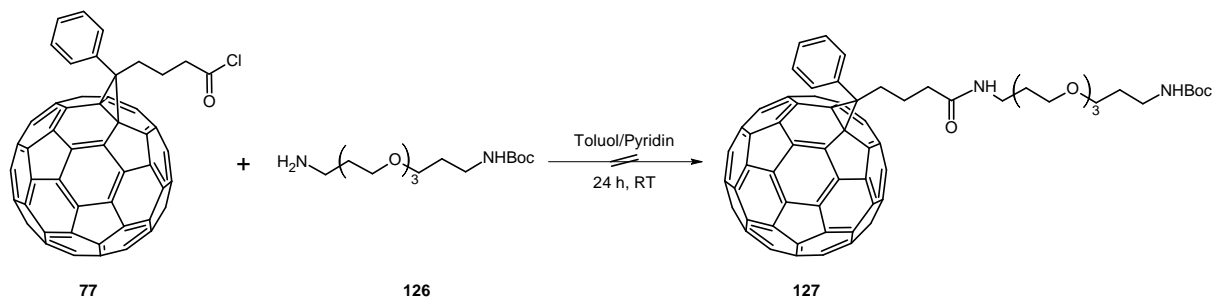


Abbildung 70: Kopplungsreaktion des Carbonsäurechlorids **77** mit dem mono-Boc-geschützten 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **126**.

In den von der Reaktionsmischung erhaltenen Massenspektren konnte der Molpeak des gewünschten Produktes **127** erneut nicht beobachtet werden. Die Umsetzung hatte auch mit dem Carbonsäurechlorid **77** als Ausgangsmaterial anscheinend nicht unter Bildung der gewünschten Verbindung **127** stattgefunden. Erneut wurde eine komplexe Produktmischung erhalten, die erstaunlicherweise eine mit kleineren Abweichungen nahezu identische Molmassenverteilung wie die Umsetzung mit C₆₀-PCBA **75** aufwies. Aus diesen Ergebnissen wurde die Schlussfolgerung abgeleitet, dass unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen durchaus eine Reaktion zwischen den C₆₀-Derivaten **75** und **77** und dem Boc-geschützten Glykoldiamin **126** stattfindet, diese aber nicht nach dem angenommenen Reaktionsmechanismus verläuft. Die Charakterisierung der Produktmischung konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden und erweist sich als ausgesprochen schwierig. Erste Anzeichen deuten aber daraufhin, dass die Reaktion der Aminogruppe nicht bevorzugt an der Carbonylfunktion sondern eventuell auch am C₆₀-Gerüst stattfindet, was aufgrund der hohen Reaktivität von Aminen gegenüber dem C₆₀ nicht auszuschließen ist. Die Aufklärung dieser Hypothese ist gegenwärtig noch Gegenstand intensiver Untersuchungen. Eine Isolierung der einzelnen Verbindungen scheiterte bisher an der identischen Löslichkeit der enthaltenen Produkte.

Zur Darstellung der mit viralen Proteinstrukturen modifizierten C₆₀-Verbindungen wurde das C₆₀-PCBCl **77** mit einem Aminoglykol unter Beigabe von DMAP und Triethylamin in THF umgesetzt^[184]. Die Zugabe des DMAP als nukleophiler Katalysator lässt darauf schließen, dass in der Umsetzung mit dem Aminoglykol eine Aktivierung des Carbonsäurechlorids **77** nötig ist, die Aktivität des Carbonsäurederivates somit zur Reaktion mit der Aminofunktion des Glykols nicht ausreicht. Dies war bereits im vorhergehenden Abschnitt aufgrund der Produktverteilung bei der Umsetzung des mono-Boc-geschützten Glykoldiamins **126** mit der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** und dem Chlorid C₆₀-PCBCl **77** vermutet worden. Um zu über-

prüfen, ob bei Aktivierung des Chlorids **77** mit DMAP eine Steuerung der Reaktion und ein bevorzugter Angriff der Aminofunktion am Carbonylkohlenstoffatom möglich ist, wurde das Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** unter Schutzgasatmosphäre in trockenem THF mit DMAP und dem mono-Boc-geschützten Glykoldiamin **126** versetzt. Nach Zugabe von Triethylamin wurde die Mischung für vier Tage am Rückfluss zum Sieden erhitzt (Abbildung 71).

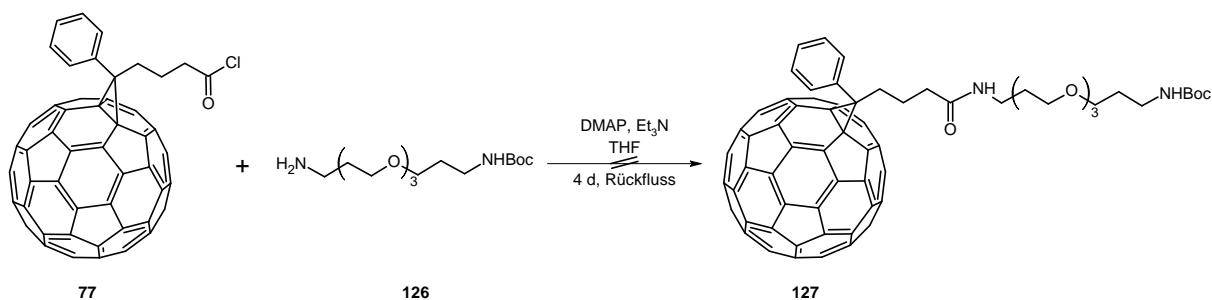


Abbildung 71: Umsetzung des Carbonsäurechlorids **77** mit dem mono-Boc-geschützten Diaminoglykol **126** unter Aktivierung des Chlorids mit DMAP.

Die Hoffnung, unter diesen Reaktionsbedingungen selektiv das gewünschte Amid **127** synthetisieren zu können, erfüllte sich hingegen nicht. Auch diese Umsetzung zeigte eine komplexe Produktverteilung, deren Charakterisierung sich als ausgesprochen schwierig herausstellte und noch nicht abgeschlossen ist. Der Molpeak der gewünschten Verbindung **127** konnte in den Massenspektren auch in diesem Falle nicht beobachtet werden. Eine Reaktion an der Carbonylfunktion hat folglich nicht stattgefunden.

Um die Wahrscheinlichkeit einer Umsetzung zu erhöhen, wurde die Reaktion unter identischen Reaktionsbedingungen mit dem ungeschützten 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **125** durchgeführt (Abbildung 72).

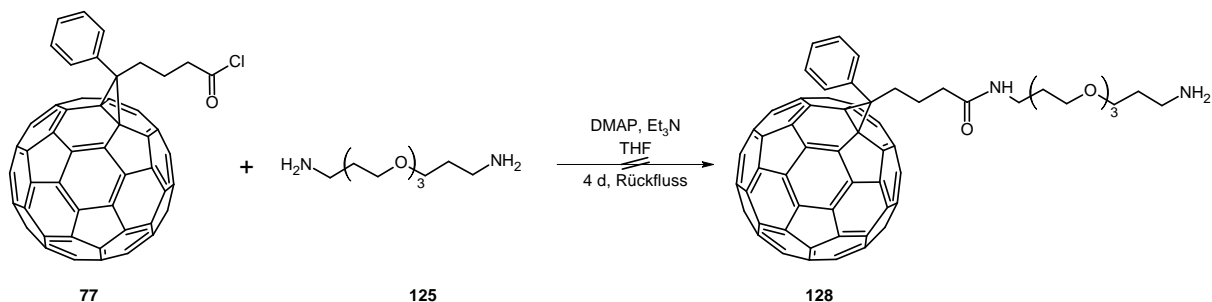


Abbildung 72: Umsetzung des Carbonsäurechlorids **77** mit 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanamin **125**.

Das erhaltene Produkt unterschied sich allerdings deutlich von den vorhergehenden Produktmischungen. Aus dieser Reaktion wurde ein leichter, feinblättriger, brauner Niederschlag erhalten, der sich in allen getesteten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, darunter ODCB/MeOH, Tol/EtOAc, Tol/CHCl₃, EtOAc, EtOH, MeOH, THF und Wasser, unlöslich zeigte und sich einer Charakterisierung bisher vollständig entzog. Eine Aussage über die Bildung der Verbindung **128** kann daher nicht getroffen werden. Das Vorliegen eines Polymerisats wird aber nicht ausgeschlossen.

Zur Überprüfung der Reaktivität des Glykoldiamins gegenüber dem C₆₀ wurde das Fulleren mit 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **125** in dem Glykoldiamin als Lösungsmittel bei Raumtemperatur umgesetzt (Abbildung 73). Mit Methanol konnte ein brauner Feststoff ausgefällt werden, dessen Charakterisierung allerdings noch aussteht. Angaben zum Reaktionsverhalten des Glykoldiamins **125** gegenüber dem C₆₀ können daher zum jetzigen Zeitpunkt nicht gemacht werden.

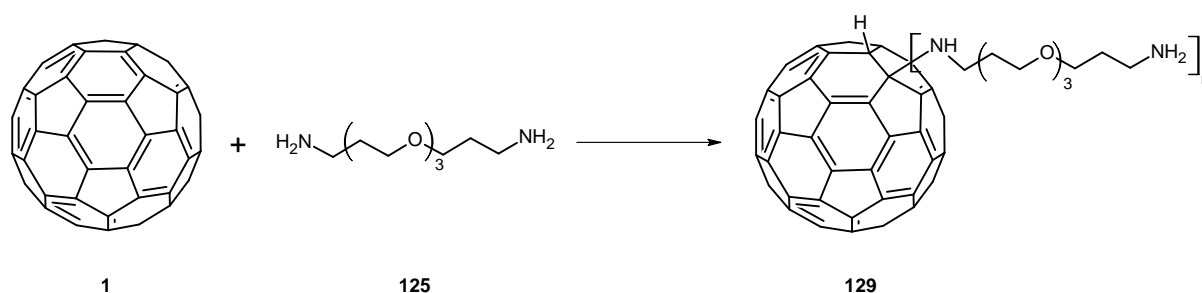


Abbildung 73: Mögliche Polyadduktbildung der Umsetzung des C₆₀ in 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **125**.

Neben den Umsetzungen mit den Fullerenderivaten C₆₀-PCBA **75** und C₆₀-PCBCl **77** wurde das mono-Boc-geschützte Glykoldiamin **126** in Reaktionen mit dem *N*-Tosylaziridinofulleren **131** eingesetzt. Das in der Synthese des *N*-Tosylaziridinofullerens **131** eingesetzte Iminophenyljodinan **130** lässt sich aus der Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäureamid mit Iodbenzoldiacetat **134** in methanolischer KOH erhalten^[185]. Das Aziridinofulleren **131** lässt sich aus der Umsetzung von C₆₀ mit dem Iminophenyljodinan TsN=IPh **130** unter Katalyse von Kupfer(I)-chlorid und 2,6-Lutidin gewinnen. Mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator lässt es sich mit Nukleophilen, Aromaten oder sogar Alkinen unter Bildung der entsprechend funktionalisierten Fullerenderivate **132** umsetzen (Abbildung 74)^[186].

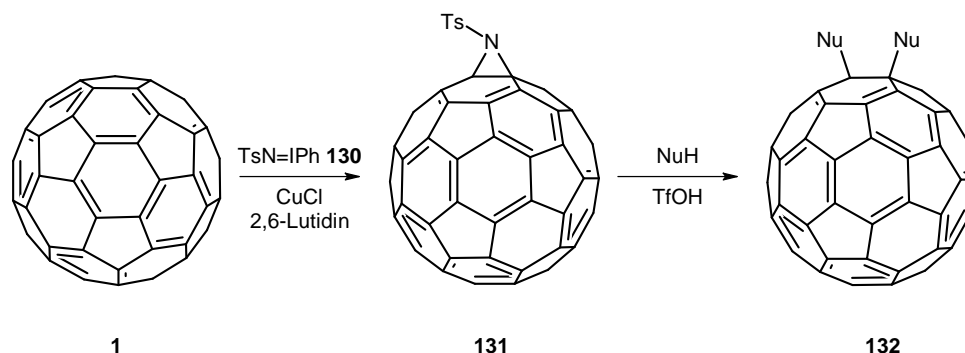


Abbildung 74: Darstellung und Umsetzung des *N*-Tosylaziridinofulleren **131**.

Die Reaktion mit dem mono-Boc-geschützten Glykoldiamin **126** wurde in 1,2-Dichlorbenzol und Chloroform unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Aziridinofulleren **131** und das Glykoldiamin **126** wurden dazu in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Nach Zugabe der Trifluormethansulfonsäure, als 0,2 M Lösung in dem jeweiligen Lösungsmittel, wurden die Reaktionsmischungen für mehrere Stunden auf 100 °C (1,2-Dichlorbenzol) oder 55 °C (CHCl₃) erhitzt. Eine Umsetzung zu **133** wurde in beiden Ansätzen nicht beobachtet. Die Proben reagierten teilweise unter Zersetzung zu C₆₀ (Abbildung 75).

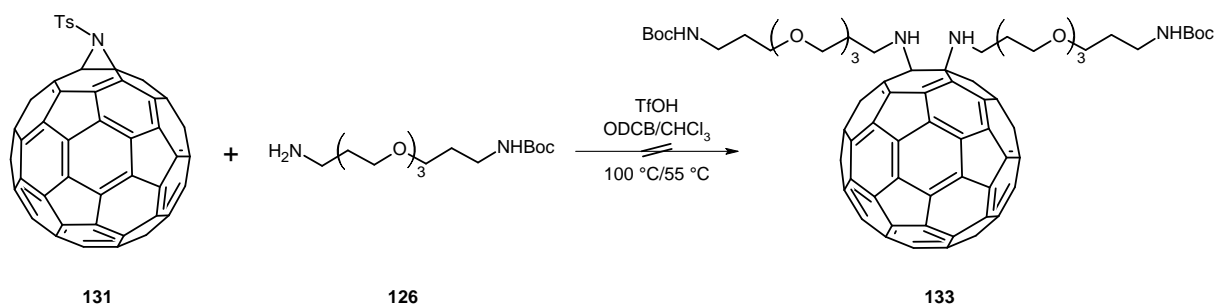


Abbildung 75: Umsetzung des Aziridinofulleren **131** mit dem Boc-Diaminoglykol **126**.

Durch Austausch des *p*-Toluolsulfonsäureamids gegen das mono-Boc-geschützte Glykoldiamin **126** wurde versucht, das entsprechende Glykolaminiminophenylidinan **135** zu erhalten. Das Iodinan **135** wurde aus dieser Reaktion in geringer Ausbeute als grau-gelblicher Feststoff erhalten (Abbildung 76).

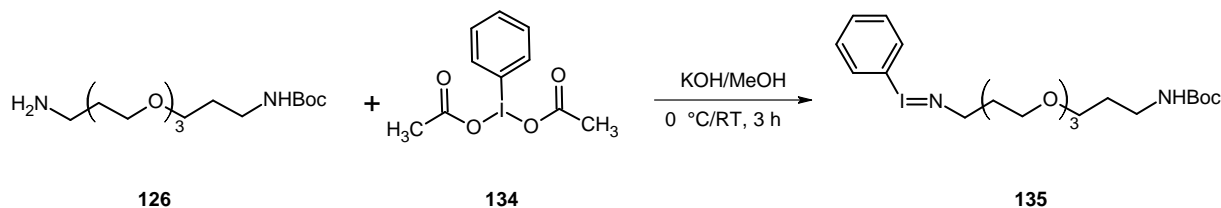


Abbildung 76: Darstellung des Glykolaminophenylidiodinans **135**.

Diese Umsetzung ließ sich allerdings nicht wiederholen. Zwar konnte in jedem Ansatz der Feststoff zunächst als feiner Niederschlag ausgefällt werden, eine Abtrennung war allerdings nicht möglich, da der Niederschlag sofort wieder in Lösung ging. Da in allen weiteren Umsetzungen neu hergestelltes, Boc-geschütztes Glykoldiamin **126** verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass in der ersten Probe Verunreinigungen enthalten waren, die eine Kristallisation begünstigten. Die Reaktion ist somit nicht reproduzierbar.

Die Umsetzung des im ersten Ansatz erhaltenen Boc-Aminoglykoliminophenylidiodinans **135** mit C_{60} in 1,2-Dichlorbenzol unter Bildung von **136** gelang nicht (Abbildung 77). Das C_{60} konnte nahezu vollständig zurückgewonnen werden. Der Reaktionsansatz wurde daraufhin nicht weiter verfolgt.

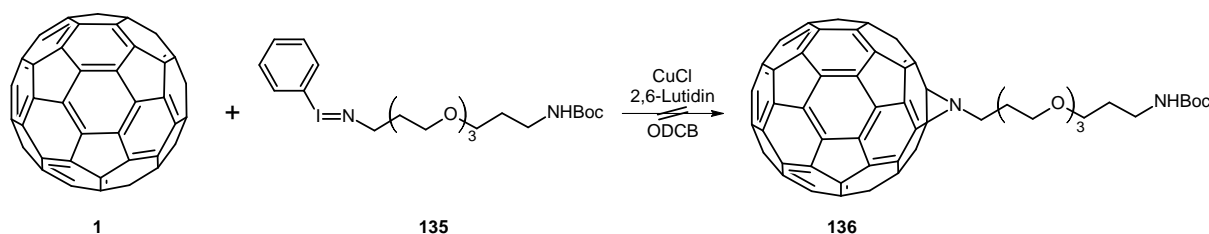


Abbildung 77: Umsetzung des Glykolaminophenylidiodinans **135** mit C_{60} .

Die Umsetzungen des C_{60} und der C_{60} -Derivate mit dem Glykoldiamin **125** konnten bisher zu keinem erfolgreichen Abschluss gebracht werden. Einige der erhaltenen Produktmischungen zeigten zumindest vielversprechendes Löslichkeitsverhalten, indem sie vollständig in Methanol löslich waren, eine deutliche Polaritätssteigerung gegenüber den Ausgangsmaterialien. Die Isolierung und Strukturaufklärung der in den Produktmischungen enthaltenen Verbindungen erwies sich allerdings als ausgesprochen schwierig, sodass bisher keine Aussagen bezüglich der Reaktionsfähigkeit des ausgewählten 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecandiamin **125** gegenüber dem C_{60} und seinen Derivaten gemacht werden können. Die Aufklärung dieser Fragestellung ist daher weiterhin Gegenstand intensiver Untersuchungen.

3.10 Anwendungen der Farbstoff-funktionalisierten Fullerene in biologisch-medizinischen Untersuchungen und der Photovoltaik

C₆₀ hat sich aufgrund seiner außergewöhnlichen physikalischen, chemischen und optischen Eigenschaften als wichtige Komponente in der biomedizinischen Forschung und den Materialwissenschaften etabliert ^[45,64]. Die organische Derivatisierung des C₆₀ hat über die letzten Jahrzehnte eine große Anzahl an Verbindungen hervorgebracht, die unter Beibehaltung der wichtigsten Fullereneigenschaften den Rahmen für mögliche Anwendungen deutlich erweitert haben ^[11]. Neben dem Einsatz in der Tumorthherapie und der Bekämpfung verschiedener viraler, bakterieller und neurodegenerativer Erkrankungen haben sich die Fullerenverbindungen aufgrund ihrer hervorragenden Akzeptoreigenschaften vor allem zur Herstellung optischer Bauteile und organischer Solarzellen empfohlen ^[40,44,45,139,140].

In der Anpassung der Fullerenverbindungen an spezielle Anwendungen wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. So konnte durch Funktionalisierung mit spezifischen Seitenketten die Einbettung der Verbindungen in Polymere verbessert, verschiedene Donor-Akzeptor-Systeme synthetisiert und Fullerenderivate in biologische Strukturen eingebaut werden ^[40-45,64,110,158]. Obwohl die Wirkung der Fullerene auf biologische Strukturen wie DNA oder Enzyme bewiesen ist, sind die Wirkmechanismen nahezu unbekannt ^[45,158]. Für Fulleren-basierende Therapeutika sind aber gerade diese Wechselwirkungsmechanismen von großer Bedeutung. Vor allem die Wechselwirkungen mit Zellmembranen sind für den Transport der Therapeutika an ihren Wirkort in den Zellen von großer Wichtigkeit. Die Funktionalisierung der Fullerenverbindungen mit Fluoreszenzfarbstoffen stellt in diesem Zusammenhang eine wichtige Grundlage dar, um die Wechselwirkungen mit den Membranen sichtbar zu machen und so den Weg des Fulleren in die Zelle zu verfolgen.

Die schlechte Wasserlöslichkeit der in dieser Arbeit synthetisierten, mit Farbstoffen funktionalisierten Fullerenderivate ließ eine Untersuchungsreihe an lebenden Zellen bisher nicht zu. Gute Erfolge an lebenden Zellen konnten aber mit den kolloidal-dispersen C₆₀-Wasserlösungen, die durch Ultraschallbehandlung von C₆₀-haltigen Toluol/Wasser-Zweiphasensystemen hergestellt werden, erreicht werden. Nach dieser Methode können C₆₀-haltige Wasserlösungen hergestellt werden, die Fullerengehalte von bis 1,6 mg/ml aufweisen. In diesen Lösungen liegen die C₆₀-Moleküle in Form hydratisierter fraktaler Cluster aus 13 Molekülen vor, die sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern (Abbildung 78) ^[135-138].

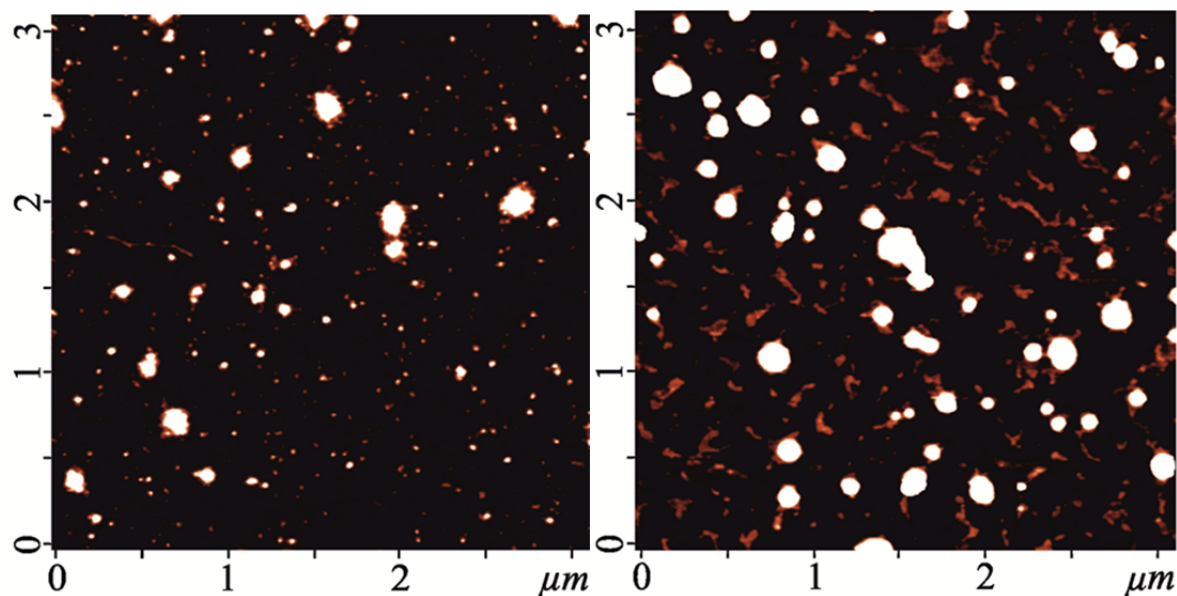


Abbildung 78: AFM-Aufnahmen der C_{60} -Wasserlösungen auf Glimmer (tapping mode) mit Fullerenkonzentrationen von 0,015 mg/ml (links) und 0,15 mg/ml (rechts).

Die C_{60} -Wasserlösungen wurden bereits in unterschiedlichen biologischen Systemen eingesetzt. In Studien mit dem von Mücken übertragenen Virus *Aedes flavescens* konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Virus in Gegenwart von C_{60} nach Bestrahlung deutlich abnimmt. Allerdings wurde in diesen Studien kein zytotoxischer Effekt bei Konzentrationen von unter 1 mg/ml beobachtet^[139]. In Untersuchungen an Lungenkarzinomen an Mäusen konnte die Lebensdauer und Überlebensrate der Tiere durch Gabe der C_{60} -Lösungen und Bestrahlung deutlich gesteigert werden. Eine Zytotoxizität wurde in diesen Untersuchungen allerdings erst ab Konzentrationen von 0,1 mg/ml beobachtet^[140]. In Testreihen an Leukämiezellen L1210 konnte ein prooxidantischer Effekt durch photochemisch angeregtes C_{60} beobachtet werden, der zu oxidativem Stress in den Zellen führt. Dieser Effekt kann zur gezielten Abschwächung von Leukämiezellen genutzt werden^[187].

Da die mit den Farbstoffen funktionalisierten Fullenderivate entweder keine Wasserlöslichkeit zeigen oder die in Wasser erreichbaren Konzentrationen für Untersuchungen an lebenden Systemen nicht ausreichen, wurden diese Verbindungen an einem Modellsystem getestet. Als künstliche Lipiddoppelschicht wurde in diesen Untersuchungen α -Lecithin verwendet. Es sollte in erster Linie festgestellt werden, ob überhaupt eine Wechselwirkung der einzelnen Fullenderivate mit der künstlichen Membran zu beobachten ist.

Vorbereitend wurden die Fullerenverbindungen gelöst. Bis auf die mit FITC **55** und Rhodamin B-isothiocyanat **56** funktionalisierten Fulleropyrrolidine **105/106**, die in einer Ethanol-

lösung verwendet werden konnten, mussten alle weiteren Verbindungen aufgrund der schlechten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln in dem für Zellmembranen eher schädlichen Chloroform gelöst werden. Nach Zugabe der Farbstofflösungen zum α -Lecithin wurden die Mischungen bei 55 °C für vier Stunden im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde in einer Pufferlösung aufgenommen und die Proben bei 60 °C im Trockenschrank gequollen. Als Puffer wurde Tris-HCl verwendet ^[188]. Der pH-Wert liegt daher im schwach Sauren.

Die unterschiedlichen, mit Farbstoffen modifizierten Fullerenverbindungen verhielten sich gegenüber der Membran sehr verschieden. Die Fluoreszenzmikrogramme der mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierten C₆₀-Derivate **76** und **82** zeigen die für die Verbindung typische grüne Fluoreszenzemission. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in der Pufferlösung sind auf den Bildern deutlich Bereiche zu erkennen, in denen sich die Fullerenderivate angesammelt haben. Dies lässt auf eine nicht gleichmäßige Verteilung der Verbindungen in dem wässrigen Medium schließen. Daher entstand zunächst der Eindruck, dass die mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierten Fullerene **76** und **82** in die Membran eingelagert wurden. In der Vergrößerung wurde allerdings deutlich, dass sich die Fullerenmoleküle nicht in der Membran sondern an der äußeren Peripherie befinden. Für die Verwendung dieser Verbindungen in Untersuchungen an lebenden Zellen bedeutet das, dass diese Fullerene eventuell nicht in der Lage sind, die Zellmembran zu passieren und in die Zelle einzudringen. Ob die Ansammlung der Fullerenverbindungen **76** und **82** an der äußeren Schicht der Membran nicht doch auf eine Anlagerung der Moleküle zurückzuführen und mit Wechselwirkungen verbunden ist, konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt werden, da aufgrund der schlechten Löslichkeit der Substanzen in polarem Medium keine weiteren Untersuchungen an diesem System durchgeführt wurden.

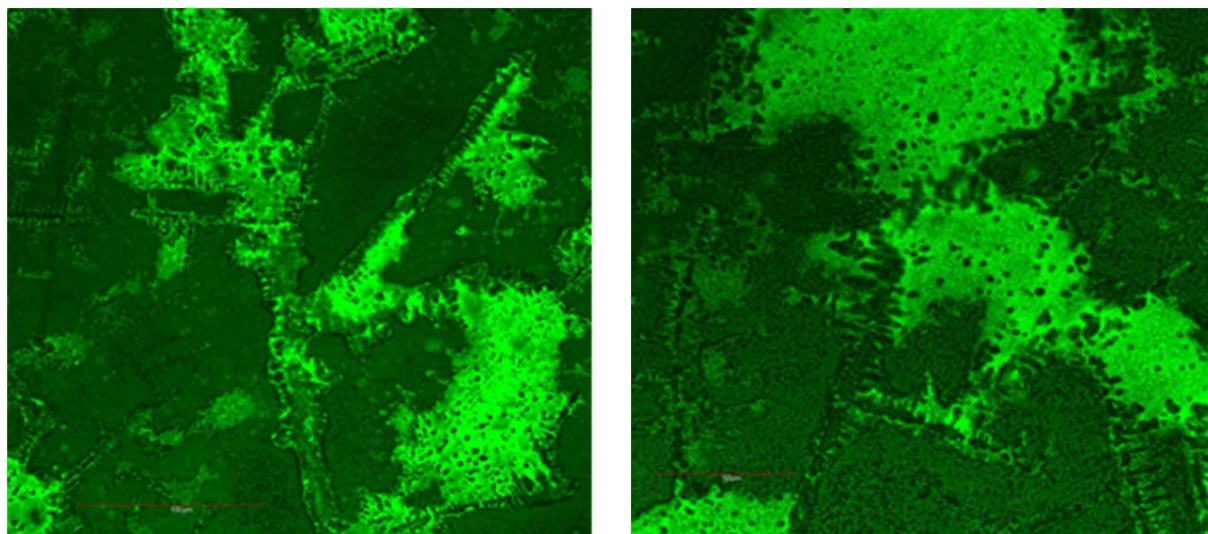


Abbildung 79: Fluoreszenzmikrogramme der mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierten Verbindungen **76** (links) und **82** (rechts).

Die mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierten C₇₀-Derivate **89** und **90** wurden wegen der geringen Ausbeuten bisher nicht in biologischen Untersuchungen eingesetzt. Entsprechende Daten zu diesen Verbindungen liegen somit nicht vor.

Die mit FITC **55** und Rhodamin B-isothiocyanat **56** modifizierten Fulleropyrrolidine unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber der künstlichen Membran von den mit 5-Aminofluorescein funktionalisierten Verbindungen **76** und **82**. Dies wird vor allem bei der mit FITC **55** funktionalisierten Verbindung **105** deutlich. Aus den Fluoreszenzmikrogrammen kann bereits eine Einlagerung der Verbindung in die Membran abgeleitet werden (Abbildung 80). Der optische Eindruck wurde zusätzlich durch Messung der spezifischen Kapazität und Konduktivität der Membran bestätigt. Mit steigender Konzentration des FITC-Fulleropyrrolidins **105** konnte eine Abnahme der spezifischen Kapazität und eine Zunahme der spezifischen Konduktivität beobachtet werden. Diese Ergebnisse werden als Folge der Einlagerung des Fulleren in die hydrophobe Kavität der Membran erklärt. Dabei führt die Einlagerung entweder zu einer Verdickung der gesamten Membran oder der hydrophoben Kavität, was in beiden Fällen die Abnahme der spezifischen Kapazität zur Folge hat. Die Einlagerung des Fulleren führt in jedem Falle zu strukturellen Defekten in der räumlichen Packung der Phospholipidschichten der Membran. Als Folge wird die isolierende Wirkung der Lipidschichten vermindert, die spezifische Konduktivität steigt an ^[120].

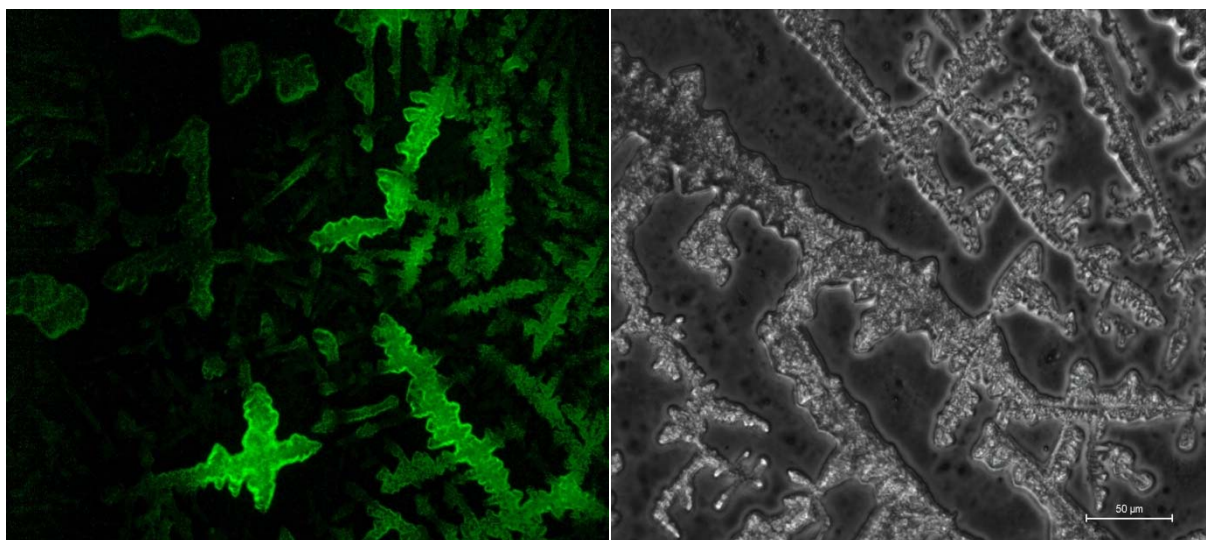


Abbildung 80: Fluoreszenzbild des mit FITC **55** funktionalisierten Fulleropyrrolidins **105** (links), Durchlichtaufnahme der Membran mit **105** (rechts).

Das mit Rhodamin B-isothiocyanat **56** funktionalisierte Fulleropyrrolidin **106** zeigt aus den Fluoreszenzmikrogrammen zwar auch eine Einlagerung in die Modellmembran, diese fällt aber im Vergleich zu der FITC-Verbindung **105** sehr viel geringer aus (Abbildung 81). Das Fullerene scheint sich in diesem Falle analog den mit 5-Aminofluorescein **54** funktionalisierten Verbindungen **76** und **82** eher an der Peripherie der Membran anzulagern. Eine mögliche Ursache könnte die gegenüber dem FITC-Fulleropyrrolidin **105** schlechtere Löslichkeit der Rhodamin B-Verbindung **106** in der wässrigen Pufferlösung darstellen, was zu einer verringerten Wechselwirkung mit der Membran führt.

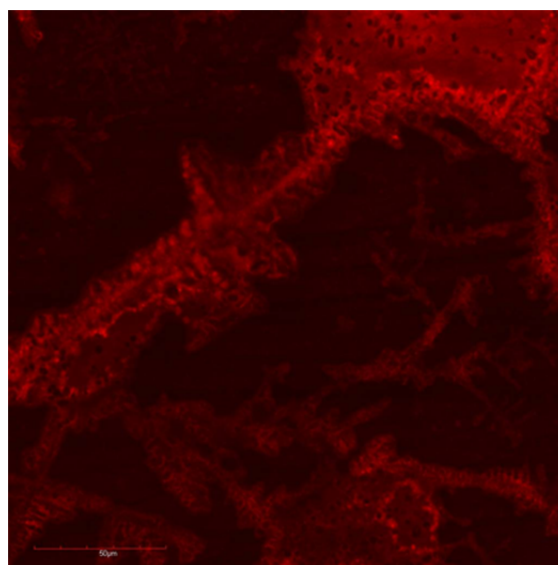


Abbildung 81: Fluoreszenzmikrogramm des Rhodamin B-Fulleropyrrolidins **106**.

Die Untersuchungen der Wechselwirkungen der Modellmembran mit den Fullenderivaten **92**, **93** und **94**, die mit den Farbstoffen 4-Nitroanilin **58**, Dispersionsgelb **59** und Fast Violet B **57** modifiziert worden waren, ergaben sehr unterschiedliche Ergebnisse. Bei allen drei Verbindungen konnte keine homogene Verteilung der Fullerenverbindungen in dem wässrigen Medium erreicht werden. Dies hatte für das Nitroanilinfullenderivat **93** zur Folge, dass keine guten Fluoreszenzmikrogramme erhalten werden konnten (Abbildung 82). Große Bereiche der Bilder sind ausschließlich von der Fullerenverbindung bedeckt, unter der die Membran kaum zu identifizieren ist. In den unbedeckten Bereichen lässt sich allerdings auch in diesem Falle die Anlagerung der Fullerenverbindung an der äußeren Membran beobachten. Eine Einlagerung findet nicht statt. Dieselbe Beobachtung lässt sich bei der mit Fast Violet B funktionalisierten Fullerenverbindung machen. Die Verbindung wird an der Peripherie der Membran angelagert, eine Einlagerung ist nicht zu beobachten (Abbildung 82).

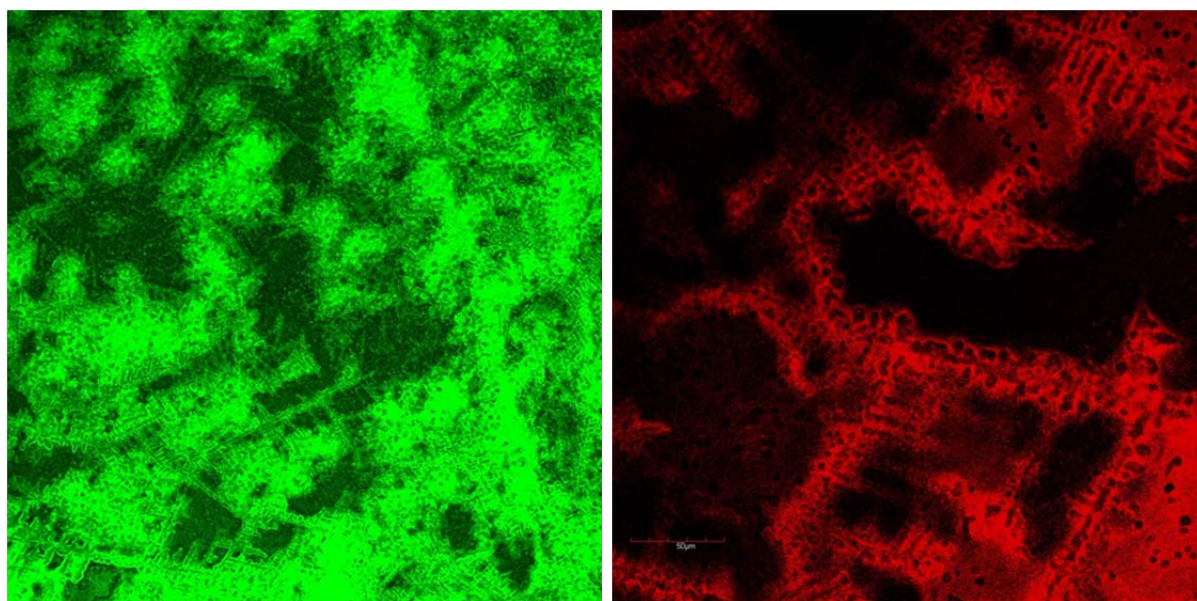


Abbildung 82: Fluoreszenzbilder der Fullenderivate **93** und **92** mit 4-Nitroanilin **58** (links) und mit Fast Violet B **57** (rechts).

Ein deutlicher Unterschied lässt sich hingegen bei dem Fullenderivat **94** mit Dispersionsgelb **59** beobachten. Obwohl es übereinstimmende Löslichkeitseigenschaften mit dem Nitroanilin-**93** und dem Fast Violet-Derivat **92** zeigt, wird es in die Membran eingelagert (Abbildung 83). Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, konnte bisher nicht ermittelt werden. Mit allen drei Verbindungen wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit in physiologischem Medium bisher keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

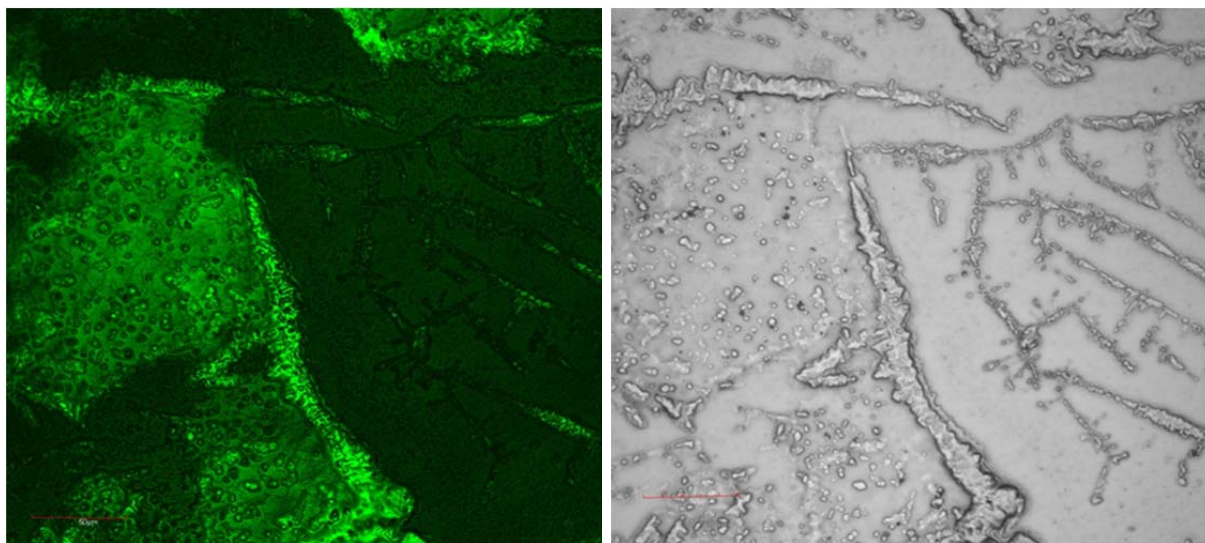


Abbildung 83: Fluoreszenz- (links) und Durchlichtaufnahme (rechts) der Membran in Verbindung mit dem Dispersionsgelb-C₆₀-Derivat **94**.

Als erstaunlich erwiesen sich allerdings die Fluoreszenzemissionen der drei Verbindungen **92**, **93** und **94** in Kombination mit der Membran. In den zuvor durchgeführten Fluoreszenzmessungen konnte bei allen drei Verbindungen die Fluoreszenz bei einer Wellenlänge um die $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 400 \text{ nm}$ beobachtet werden. Dies entsprach den Erwartungen, da die verwendeten Farbstoffe **57**, **58** und **59** Absorptionsmaxima im Ultraviolett aufwiesen. Bei der Aufnahme der Fluoreszenzmikrogramme konnte hingegen bei Anregung im Ultraviolett keine Fluoreszenz beobachtet werden, ein vollkommen unerwarteter Effekt. Die Fluoreszenz trat dagegen bei der Dispersionsgelb- und der Nitroanilinverbindung **94** und **93** bei einer Wellenlänge von um die $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 519 \text{ nm}$ auf, bei einer Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$. Ein ähnliches Bild ergab sich beim Fast Violet-Fullerenderivat **92**. Dort wurde die Fluoreszenzemission sogar bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) = 612 \text{ nm}$ bei einer Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 543 \text{ nm}$ beobachtet. Fluoreszenzmessungen, die als Blindproben mit den einzelnen Farbstoffen **57** - **59** und den Verbindungen **92** - **94** in der Pufferlösung durchgeführt wurden, konnten keine Erklärung für die starke Rotverschiebung der Fluoreszenzemission in Kombination mit der Membran liefern. In allen Messungen wurde das für die jeweilige Verbindung erwartete Fluoreszenzmaximum beobachtet. Als interessant erweist sich die Tatsache, dass das Ausmaß der Rotverschiebung anscheinend vom Substitutionsmuster der Farbstoffmoleküle beeinflusst wird. Bei Anwesenheit von Substituenten mit $-I$ -Effekt wie im 4-Nitroanilin **58** und dem Dispersionsgelb **59** fiel die Verschiebung schwächer aus, als bei einem Substitutionsmuster, bei dem auch Substituenten mit $+I$ -Effekt im Farbstoff vorhanden sind, wie beim Fast

Violet B 57. Ob diese Verschiebung auf Wechselwirkungen mit der Membran zurückzuführen ist oder ob die Fullerenverbindungen **92** - **94** durch die Anlagerung an der Außenseite oder die Einlagerung in eine bestimmte räumliche Anordnung gezwungen werden, in der die Anregungsenergie nicht direkt abgegeben sondern von den Nachbarmolekülen oder der Membran absorbiert wird, was zu einer veränderten Emission führt, konnte bisher nicht aufgeklärt werden, ist aber Gegenstand aktueller Untersuchungen. Das Verhalten der Verbindungen **93** und **94** in ESR-Untersuchungen legt den Verdacht nahe, dass eventuell die Entstehung von Radikalanionen und Elektronentransferreaktionen in Kombination mit der Membran Anteil an diesem Verhalten haben.

Neben den biologischen Untersuchungen wurden die mit Nitrogruppen funktionalisierten Verbindungen **93** und **94** mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Dabei sollte geprüft werden, ob die Verbindungen für die Verwendung in organischen Solarzellen geeignet sind. Die ESR-Aktivität der Derivate **93** und **94** erwiesen sich in diesen Untersuchungen als sehr ausgeprägt (Abbildung 84/Abbildung 85). Beide Verbindungen sind sehr gute Elektronenakzeptoren.

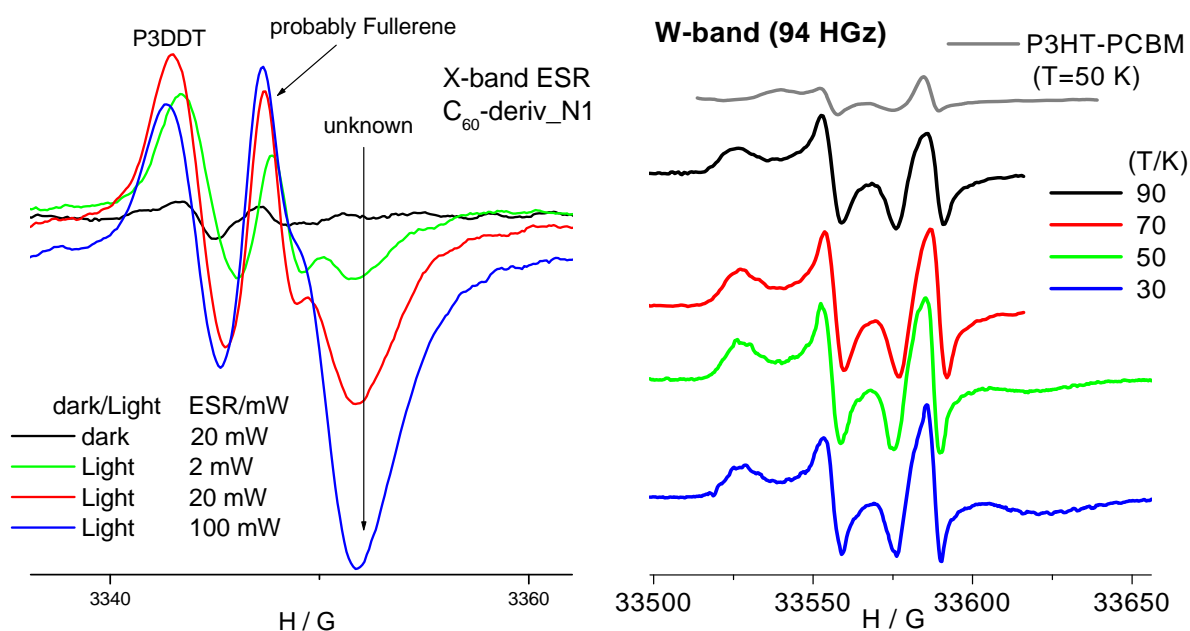


Abbildung 84: X-Band-ESR-Spektrum (links), W-Band-Spektrum (rechts) der Verbindung **93** als Film in P3DDT.

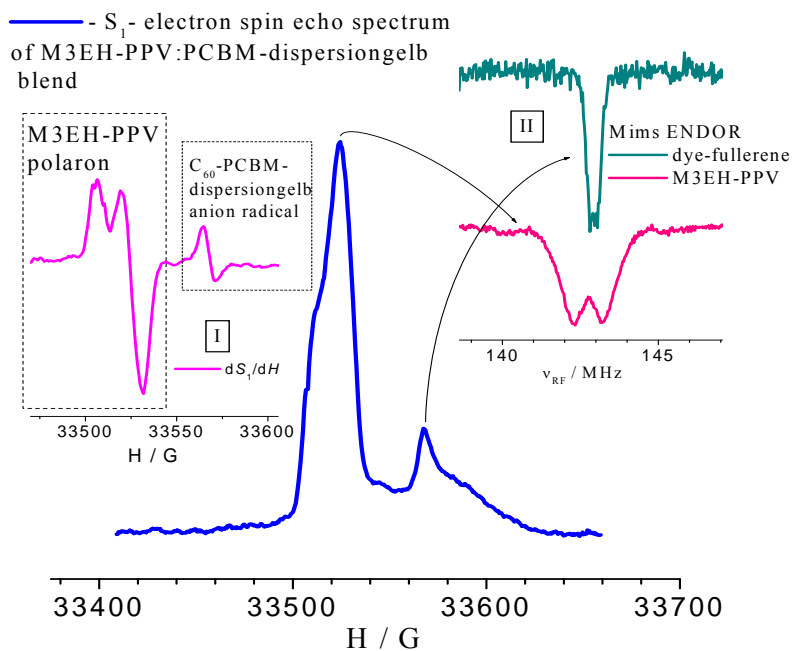


Abbildung 85: S_1 -ESE-W-Band-Spektren der Verbindung **94** in einem M3EH-PPV-Film, Verlinkung I: dS_1/dH , Verlinkung II: 1H Mims ENDOR für beide Kurven ($T = 20K$).

Erste Tests mit dem Nitroanilinfullerenderivat **93** in einer organischen Solarzelle verliefen nicht wie gewünscht. Zwar gelang die Einbettung des Fulleren in das verwendete Polymer P3DDT, eine Elektronenübertragung vom Fulleren auf das Polymer konnte allerdings nicht beobachtet werden^[189]. Die Untersuchungen auf diesem Gebiet befinden sich allerdings noch im Anfangsstadium und erfordern weitere intensive Forschungstätigkeit. Aussagen über die Wirksamkeit der Farbstoff-funktionalisierten Fullerenderivate in photovoltaischen Anwendungen können daher zu diesem Zeitpunkt noch keine getätigt werden.

3.11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionalisierung von C_{60} und seinen Derivaten mit polaren Seitenketten zur Verbesserung der Löslichkeit in polarem und vor allem wässrigem Medium ist für biologische und medizinische Anwendungen von großer Bedeutung. Obwohl die Verbindungen bereits in zahlreichen biologischen Systemen Anwendung gefunden haben, ist ihr Wirkmechanismus mit biologischen Strukturen nahezu unbekannt^[45,110,139,140,158]. Eine Funktionalisierung der Fullerenderivate mit Fluoreszenzfarbstoffen sollte daher zur Aufklärung dieser Mechanismen beitragen können.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Funktionalisierung von C_{60} -Verbindungen mit verschiedenen Farbstoffen untersucht und zugleich, über die Erhöhung der Polarität, eine bessere Löslichkeit der Verbindungen in polaren Lösungsmitteln erreicht werden. Als oberstes Ziel wurde dabei das Erreichen der Wasserlöslichkeit angestrebt.

Zu Beginn der Arbeiten wurde zur Funktionalisierung der Farbstoff 5-Aminofluorescein **54** ausgewählt. Er sollte unter Amidbildung in Standardkopplungsreaktionen mit einer C_{60} -Carbonsäure umgesetzt werden. In der Umsetzung mit der Carbonsäure C_{60} -DHMCA **65** konnte das gewünschte Fluorescein-funktionalisierte Fulleren **70** nicht erhalten werden. Auch ein Wechsel der Kopplungsreagenzien von EDC zu DCC/BtOH brachte keinen Erfolg. Da hauptsächlich sterische Gründe für das Scheitern der Reaktion verantwortlich gemacht wurden, wurde die Säure C_{60} -DHMCA **65** durch die vom C_{60} -PCBM **72** abgeleitete Carbonsäure C_{60} -PCBA **75** ersetzt. Aus der Umsetzung mit dem 5-Aminofluorescein **54** unter DCC/BtOH-Kopplung konnte das Fluorescein-funktionalisierte Fulleren **76** in 60 % Ausbeute erhalten werden. Da eine Isomerisierung des C_{60} -PCBM **72** zuvor nicht vorgenommen wurde, wurde das Produkt **76** als Isomerengemisch aus [5,6]-und [6,6]-Isomer erhalten. Die Verbindung **76** zeigte eine gute Löslichkeit in Toluol und Chloroform und damit typisches Fullerenverhalten. Die Steigerung der Polarität war minimal. In ersten biologischen Untersuchungen mit einer Modellmembran wurde eine Anlagerung der Verbindung an der äußeren Schicht der Membran beobachtet werden. Eine Einlagerung in die Membran erfolgte nicht.

Die Umsetzung des Carbonsäurechlorids C_{60} -PCBCl **77** mit 5-Aminofluorescein **54** führte nicht zur Isolierung des Aminofluoresceinderivates **76**.

Das als Nebenprodukt bei der C_{60} -PCBM-Synthese anfallende C_{60} -(PCBM)₂ **80** konnte erfolgreich in die Biscarbonsäure C_{60} -(PCBA)₂ **81** überführt werden. Die Umsetzung mit

5-Aminofluorescein **54** und DCC/BtOH ergab das zweifach Fluorescein-funktionalisierte Produkt **82** in 22 % Ausbeute als rotbraunen Feststoff. Das Produkt **82** zeigte gegenüber der monofunktionalisierten Verbindung **76** eine leicht verbesserte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, eine Wasserlöslichkeit wurde nicht beobachtet. Auch diese Verbindung zeigte in den Untersuchungen mit der Modellmembran eine Ansammlung an der Peripherie.

C₇₀-PCBM **84** konnte analog dem C₆₀-PCBM **72** in die Carbonsäure C₇₀-PCBA **85** überführt werden. Diese konnte in Form zweier Isomere isoliert werden. Aus den DCC/BtOH-Kopplungsreaktionen mit 5-Aminofluorescein **54** konnten die Farbstoff-funktionalisierten C₇₀-Verbindungen **89** erhalten werden.

Die Biscarbonsäure C₇₀-(PCBA)₂ **87** konnte aus C₇₀-(PCBM)₂ **86** nicht erhalten werden. Aus dieser Umsetzung ließen sich nur die zwei Isomere der Monocarbonsäure C₇₀-(PCBM)-(PCBA) **88** isolieren. Die Funktionalisierung der Isomere mit 5-Aminofluorescein **54** verlief erfolgreich.

Aufgrund der geringen Ausbeuten wurden mit den C₇₀-Verbindungen keine biologischen Untersuchungen durchgeführt.

Die Funktionalisierung mit dem Farbstoff Fast Violet B **57** konnte sowohl in der Umsetzung mit C₆₀-PCBA **75** als auch mit C₆₀-PCBCl **77** durchgeführt werden. Die Verbindung zeigte ausschließlich in Chloroform gute Löslichkeit. Die Fluoreszenzemission des Farbstoffes **57** im Ultraviolett konnte im Fullenderivat **92** beibehalten werden. In den Untersuchungen mit der Modellmembran wurde allerdings eine ausgeprägte Rotverschiebung der Fluoreszenzemission beobachtet, die bisher nicht erklärt werden konnte. Diese Verschiebung der Fluoreszenz lässt sich nur bei den Farbstoffen beobachten, die auf einem Anilingrundgerüst basieren und ist anscheinend abhängig vom Substitutionsmuster. Bei den Fluoresceinfarbstoffen wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Eine Einlagerung in die Modellmembran konnte auch bei der mit Fast Violet B **57** funktionalisierten Verbindung **92** nicht beobachtet werden.

Die mit Nitrogruppen funktionalisierten Farbstoffe 4-Nitroanilin **58** und Dispersionsgelb **59** konnten ausschließlich mit dem Carbonsäurechlorid C₆₀-PCBCl **77** umgesetzt werden. Die Versuche, das 4-Nitroanilin **58** in einer DCC/BtOH-Kopplungsreaktion mit C₆₀-PCBA **75** umzusetzen, schlugen fehl. In diesen Farbstoffen ist die Aminofunktion aufgrund der elektronenziehenden Substituenten und des mesomeren Effekts des Benzolringes für einen Angriff an der Carbonsäure in ihrer Nukleophilie zu schwach. Die aus den Reaktionen mit Nitroanilin **58** und Dispersionsgelb **59** erhaltenen Fullenderivate **93** und **94** wiesen in Bezug auf

die Löslichkeit typisches Fullerenverhalten auf. In Toluol und Chloroform konnte eine gute Löslichkeit beobachtet werden, in polaren Lösungsmitteln zeigten sich die Verbindungen unlöslich. Das Fullerenderivat **94** mit Dispersionsgelb **59** erwies sich allerdings in Chloroform unter Bestrahlung als instabil. Die Fluoreszenzeigenschaften der Farbstoffe **58** und **59** konnten auf die Fullerenderivate **93** und **94** übertragen werden, die eine Fluoreszenz im Ultravioletten zeigen. Allerdings ließ sich auch bei diesen Derivaten in Kombination mit dem α -Lecithin die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Rotverschiebung der Fluoreszenz beobachten. Im Vergleich mit der Fast Violet-Verbindung **92** ist sie allerdings etwas geringer ausgeprägt. Während das Nitroanilinderivat **93** sich an der Außenseite der Membran ansammelt, konnte die Dispersionsgelbverbindung **94** eingelagert werden. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, konnte bisher nicht ermittelt werden. Weitere biologische Untersuchungen wurden mit dieser Verbindung nicht durchgeführt.

Versuche, den Farbstoff FITC **55** mit der Aminosäure Fulleroprolin **98** umzusetzen, scheiterten. Nach Austausch des Fulleroprolins **98** gegen *N*-Triphenylmethylfulleropyrrolidin **103** konnte das gewünschte, am Pyrrolidinstickstoff funktionalisierte FITC-Fulleropyrrolidin **105** erhalten werden. Das Produkt **105** zeigte sich in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Ethanol und Wasser konnte eine geringe Löslichkeit beobachtet werden. In Wasser erfolgt allerdings nach kurzer Zeit die Hydrolyse. Die Verbindung **105** erfüllt somit die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen der Funktionalisierung mit einem Fluoreszenzfarbstoff und der, wenn auch minimalen, Wasserlöslichkeit. In biologischen Untersuchungen mit der Modellmembran α -Lecithin konnte eine vollständige Einlagerung des Fulleren **105** in der Membran beobachtet werden. Dieser Befund wurde zusätzlich durch Messungen der spezifischen Kapazität und Konduktivität der Membran bestätigt ^[120].

Aus der Umsetzung des *N*-Triphenylmethylfulleropyrrolidins **103** mit Rhodamin B-isothiocyanat **56** konnte das Rhodamin-funktionalisierte Fulleropyrrolidin **106** erhalten werden. Trotz großer struktureller Übereinstimmung mit der FITC-Verbindung **105** zeigt das Rhodaminprodukt **106** ein anderes Löslichkeitsverhalten. Die Verbindung **106** ist in Wasser unlöslich. In Ethanol und Methanol kann eine minimale, in chlorierten Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan dagegen eine gute Löslichkeit beobachtet werden. Aus den Fluoreszenzbildern konnte eine Einlagerung in der Membran abgeleitet werden, diese fällt gegenüber dem FITC-Derivat **105** aber deutlich schwächer aus.

Die Bemühungen, die Fullerenole zu funktionalisieren, waren nicht erfolgreich. Die Fullerenverbindungen zeigten gegenüber dem Silan APTMS, das eine weitere Funktionalisierung ermöglicht hätte, keine Reaktivität.

Die Modifizierung der Fullerenoberfläche mit Aminofunktionen konnte bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Weder die Umsetzung mit einem aminofunktionalisierten Diazomethan noch die Anbindung von Diaminoglykolen führte bis zum jetzigen Zeitpunkt zur Darstellung definierter Produkte. Eine vollständige Trennung und Charakterisierung der erhaltenen Reaktionsmischungen war bisher allerdings nicht möglich und steht noch aus.

Die Funktionalisierungen mit Aminogruppen und Glykolen bilden die Grundlage für die weiteren Arbeiten auf dem Gebiet der Fullerenfunktionalisierung. In erster Linie wird zunächst die Trennung und Charakterisierung der in den Umsetzungen mit dem Glykoldiamin **125** erhaltenen Produktmischungen im Vordergrund stehen, um Aussagen über das Reaktionsverhalten des C₆₀ gegenüber diesen Verbindungen machen zu können, in der Hoffnung, daraus Grundsätze für die Umsetzungen mit aminofunktionalisierten Glykolen oder auch anderen polaren Verbindungen ableiten zu können. Von der Anbindung der Aminoglykole wird sich nicht nur eine deutliche Polaritätsteigerung sondern auch die Möglichkeit der weiteren Funktionalisierung versprochen. Diese Fullerenverbindungen sollten nicht nur für die Umsetzung mit Farbstoffen für biologische sondern auch für materialwissenschaftliche Anwendungen, z. B. die Funktionalisierung von Oberflächen mit Fullerenen, gute Ausgangsmaterialien darstellen.

Die Aminoglykolfullerenderivate, aber auch die Modifizierungen mit Aminogruppen sollen auch weiterhin die Grundlage für die Umsetzungen mit dem Spiropyran **60** zur Darstellung „schaltbarer“ Fullerenverbindungen bilden. Sie sollen aber auch die Anbindung von Verbindungen ermöglichen, die nicht über Aminofunktionen verfügen und damit den Rahmen der Funktionalisierungsreaktionen deutlich erweitern.

Weiterhin wird mit der Umsetzung mit Aminoglykolen die Hoffnung verbunden, wasserlösliche Fullenderivate synthetisieren oder zumindest die Löslichkeit in polaren Medien deutlich erhöhen zu können. Durch weitere Funktionalisierung mit Farbstoffen ließe sich eine Verbindungsklasse darstellen, die für biologische und medizinische Anwendungen enormes Potential besitzt.

Die Verwendung von C_{60} und seinen Derivaten in unterschiedlichen Forschungs- und Technologiegebieten beruht auf den außergewöhnlichen Eigenschaften der Fullerene. Mit der Derivatisierung des C_{60} ist daher auch immer die Hoffnung verbunden, die Verbindungen unter Erhalt der Fullereneigenschaften besser an die entsprechenden Systemanforderungen anpassen zu können. Den gebundenen Substituenten wird ein eher kleiner Einfluss auf die Eigenschaften der Fullerenderivate zugeschrieben. Aus zahlreichen Anwendungen wird allerdings deutlich, dass die gebundenen Gruppen doch einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Fullerenderivate ausüben. Dies wurde auch aus den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Farbstoff-funktionalisierten Fullerene mit der künstlichen Membran deutlich. Je nach gebundenem Farbstoff verhielten sich die Verbindungen im Zusammenspiel mit der Membran sehr verschieden. Der Einfluss der Seitenkette auf die Eigenschaften der Derivate ist damit nicht zu vernachlässigen. Die Synthese maßgeschneiderter Fullerenderivate stellt folglich eine immer noch große Herausforderung in der Fullerenchemie dar.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Analytische Methoden

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Avance 300 (300 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die chemische Verschiebung der ^1H -NMR-Signale δ wird in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0,00$ ppm), Deuteriochloroform (CDCl_3 , $\delta = 7,24$ ppm) oder Deuterobenzol (C_6D_6 , $\delta = 7,27$ ppm) als interner Standard. ^{13}C -NMR-Spektren sind gegen Deuteriochloroform (CDCl_3 , $\delta = 77,0$ ppm) standardisiert. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden unter ^1H -Breitbandentkopplung gemessen.

Die „detektierbare“ Multiplizität der Signale im Spektrum wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: s = Singulett, bs = verbreitertes Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, t = Triplett, m = Multiplett.

ESR-Messungen wurden an dem Gerät BioSpin ELEXYS E680 (W-Band) und ELEXYS E500 (X-Band) der Firma Bruker aufgenommen.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit dem Gerät Microflex LT Massenspektrometer der Firma Bruker gemessen. Alle Proben wurden unter Verwendung einer DCTB-Matrix aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer FT/IR-6300 der Firma Jasco mittels ATR-Technik und einer Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 1064$ nm aufgenommen. Die charakteristischen Absorptionen ν sind in der Einheit cm^{-1} angegeben.

Die Intensität der Signale im Spektrum wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak.

Raman-Spektren wurden mit dem Gerät RFT-6000 in Kombination mit dem FTIR-Spektrometer FT/IR-6300 der Firma Jasco aufgenommen. Die charakteristischen Raman-Emissionen sind in cm^{-1} angegeben.

Die Intensität der Signale im Spektrum wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak.

Fluoreszenzspektren wurden in Lösung mit dem Gerät FP-8300 der Firma Jasco aufgenommen. Die Messungen im Feststoff wurden mit dem Gerät LS50B der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 25 °C und Anregungswellenlängen im Maximum der jeweiligen Absorption.

Fluoreszenzmikrogramme wurden an einem Nikon Eclipse TS100 Fluoreszenzmikroskop aufgenommen.

UV/Vis-Messungen wurden an einem V-570-Spektrometer der Firma Jasco vorgenommen.

4.1.2 Chromatographische Verfahren

Die Trennung und Reinigung von Produktgemischen erfolgte mittels **Säulenchromatographie**. Dazu wurde Kieselgel 100 (0,063 - 0,200 mm) der Firma *Merck* verwendet. Als Eluent dienten verschiedene Gemische aber auch reine Lösungsmittel. Eine genaue Angabe der verwendeten Lösungsmittel erfolgt bei den Synthesevorschriften

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60, Schichtdicke 0,25 mm) mit Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) der Firma *Merck* angefertigt. Die Verbindungen wurden über ihre UV-Aktivität oder durch Färbung mit ethanolischer Ninhydrin-Lösung detektiert.

4.1.3 Präparative Verfahren

Synthesen mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden mittels Schlenktechnik in zuvor ausgeheizten, im Vakuum getrockneten und mit Argon begasten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die Einwaage und Zugabe der Reagenzien erfolgte im Argongegenstrom. Die Zugabe flüssiger Reagenzien erfolgte über PP-Spritzen oder Teflonschläuche.

Die Präparation der biologischen Proben zur Aufnahme der Fluoreszenzmikrogramme erfolgte nach folgendem Verfahren ^[188]:

In mit Argon gespülte Reagenzgläser mit Stopfen werden unter Argonatmosphäre zunächst 20 µl α -L-Lecithin, anschließend je 40 µl der Farbstoff-Fulleren-Lösungen einpipettiert. Die

zu verwendenden Lösungsmittel richten sich dabei nach der Löslichkeit der Farbstoff-funktionalisierten Fullerenderivate. Die Proben werden anschließend für 4 h bei 55 °C im Vakuum getrocknet. Nach Zugabe von 100 µl Tris/HCl-Pufferlösung werden die Proben kurz mit Ultraschall behandelt und für 20 min bei 60 °C im Trockenschrank gequollen. 30 µl der Mischungen werden auf Objektträger aufgetragen und die flüchtigen Fraktionen abgedampft.

4.1.4 Reinigung der Lösungsmittel und Reagenzien

Dichlormethan wurde durch Destillation über Diphosphorpentoxid von Feuchtigkeitsspuren befreit.

Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden über Natrium und Benzophenon bis zur bleibenden Färbung (Ketyl) am Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend unter Schutzgas destilliert.

Dimethylformamid (DMF) und Pyridin wurden über Molsieb 4 Å gelagert und vor Gebrauch destilliert.

Alle weiteren Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, durch einfache Destillation gereinigt oder ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Die Fullerene C₆₀ und C₇₀ wurden von *SES Research* bezogen. Alle weiteren Ausgangsstoffe und Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders vermerkt, von *VWR*, *Sigma Aldrich*, *Alfa Aesar*, *AppliChem* und *Merck* bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

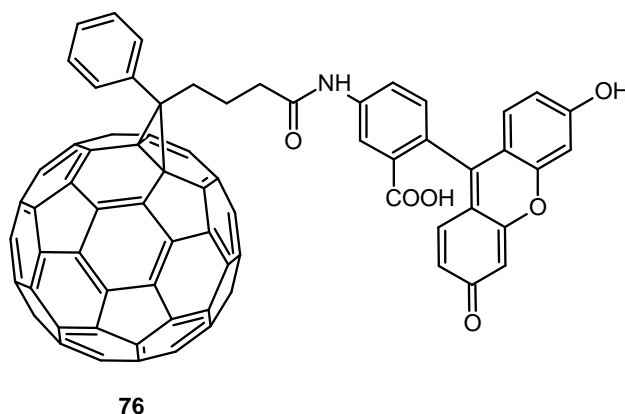
4.2 Synthesen

4.2.1 Ausgangsmaterialien

Folgende Verbindungen werden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

C₆₀-PCBM, C₆₀-(PCBM)₂, C₆₀-PCBA, C₆₀-PCBCl, C₇₀-PCBM, C₇₀-(PCBM)₂ ^[159], *N*-Triphenylmethylpyrrolidin-C₆₀ ^[107], Fulleroprolin ^[119], C₆₀-TBCM ^[31], C₆₀-DHMCA ^[105], C₆₀HCN ^[71], C₆₀(OH)₂₄₋₂₆ ^[79], C₆₀(OH)₂₆ ^[85], *N*-Tosylaziridino-C₆₀ ^[186], *N*-Tosyliminophenyl-iodinan ^[185], *tert*-Butyl-3-{2-[2-(3-aminopropoxy)-ethoxy]ethoxy}propylcarbamate ^[170], 1,3-Bis[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-2-propanon ^[182], Spiropyran ^[179,180]

4.2.2 1-[3-(*N*-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl-C₆₁ (**76**)



Eine Mischung aus 0.050 g (0.056 mmol) der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** und 0.020 g (0.148 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol wird in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert. Zu der Suspension wird eine Lösung von 0.029 g (0.139 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol gegeben. 0.039 g (0.111 mmol) 5-Aminofluorescein **54** werden in 3 ml DMF gelöst. Die orangefarbene Fluoresceinlösung wird tropfenweise zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend werden 16 µl (0.115 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur und unter Lichtabschluss für sechs Tage gerührt. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Toluol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1). Das Produkt **76** wird mit einer Ausbeute von 0.041 g (0.033 mmol, 60 %) als schwarzes Pulver erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.13 - 7.97 (*m*, 2H, *o*-H PhCCH₂), 7.62 - 7.57 (*m*, 2H, *m*-H PhCCH₂), 7.49 - 7.46 (*m*, 1H, *p*-H PhCCH₂), 7.04 - 6.91 (*m*, 3H, Fluorescein), 6.85 (*d*, *J* = 3 Hz, 2H, Fluorescein), 6.75 - 6.73 (*m*, 2H, Fluorescein), 6.59 - 6.57 (*m*, 2H, Fluorescein), 3.08 - 2.98 (*m*, 2H, PhCCH₂), 2.81 - 2.79 (*m*, 2H, CH₂C(O)N), 2.21 - 2.13 (*m*, 2H, CH₂CH₂C(O)N).

¹³C-NMR (CDCl₃, 76 MHz): δ [ppm] = 169.7 (C(O)N), 158.1, 156.8, 152.3 (Fluorescein), 148.1, 147.4, 146.4, 145.2, 145.1, 144.8, 144.7, 144.3, 144.1, 144.0, 143.8, 143.7, 143.6, 143.2, 143.1, 143.0, 142.8, 142.6, 142.5, 142.2, 142.0, 141.4, 141.1, 140.8, 140.5, 139.7, 139.6, 138.8, 138.3, 138.0, 136.8, 135.8, 135.1, 132.6, 132.1, 131.7, 130.8, 130.5, 129.2, 129.1, 129.0 (Ph C_{2,3}, [5,6]), 128.8 (Fluorescein), 128.5 (Ph C_{2,3}, [6,6]), 128.2 (Ph C_{2,3}, [6,6]), 127.9 (Ph C_{2,3}, [5,6]), 127.7, 127.0, 126.0, 125.3, 124.7, 122.4, 115.6, 108.6, 103.0 (Fluorescein), 80.1 (Brückenkopf C, [6,6]), 60.9 (PhC, [5,6]), 49.3 (PhC, [6,6]), 35.2 (PhCC, [5,6]), 34.2 (PhCC, [6,6]), 33.9 (CC(O)N, [6,6]), 29.7 (CC(O)N, [5,6]), 22.7 (CCC(O)N, [6,6]), 19.9 (CCC(O)N, [5,6]).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): *m/z* = 1226.2 (M⁺).

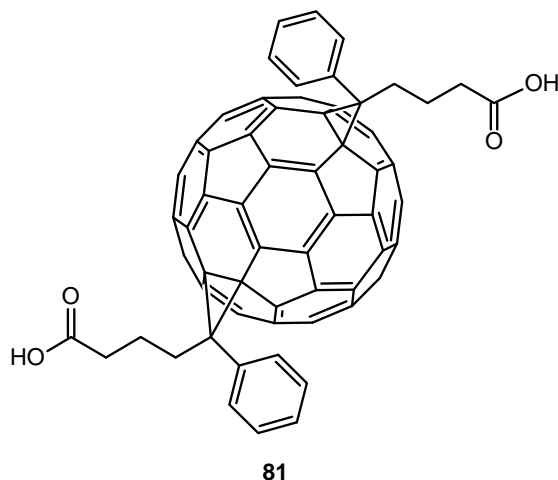
IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3322 (*m*), 2927 (*s*), 2849 (*s*), 1748 (*m*), 1626 (*vs*), 1571 (*vs*), 1434 (*m*), 1310 (*m*), 1243 (*m*), 1159 (*w*), 1112 (*w*), 1088 (*w*), 992 (*w*), 892 (*w*), 749 (*w*).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1575 (*m*), 1462 (*vs*), 1249 (*w*), 1001 (*w*), 774 (*m*), 527 (*m*), 483 (*s*), 463 (*w*), 270 (*s*), 239 (*s*), 99 (*w*).

Fluoreszenz (Toluol, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 507.

(Feststoff, 25 °C, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 530.

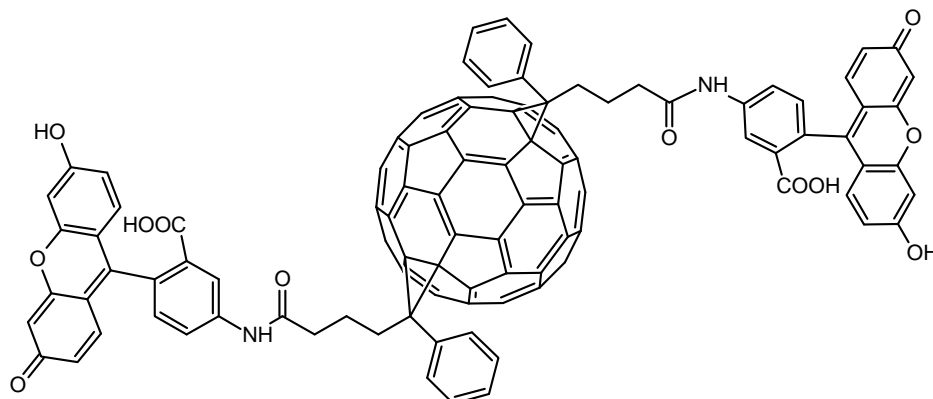
UV/Vis (Tol/EtOAc 10 : 1): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 340, 430, 524.

4.2.3 Bis[1-(3-carboxypropyl)-1-phenyl]-C₆₀ (**81**)

0.079 g (0.072 mmol) C₆₀-(PCBM)₂ **80** werden in 15 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 50 ml Eisessig und 20 ml HCl (37 %) gegeben. Die Mischung wird für 22 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Lösung wird ein schwarzer Feststoff erhalten. Die Biscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂ **81** wurde ohne weitere Aufarbeitung in den Folgereaktionen eingesetzt.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1073.0$ (M⁺).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1571 (m), 1459 (vs), 1002 (w), 775 (w), 478 (m), 251 (s).

4.2.4 Bis{1-[3-(*N*-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl}-C₆₂ (**82**)**82**

0.070 g (0.065 mmol) der Biscarbonsäure C₆₀-(PCBA)₂ **81** werden zusammen mit 0.028 g (0.209 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol in 80 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 0.045 g (0.219 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol wird die Reaktionsmischung mit 0.070 g (0.208 mmol) 5-Aminofluorescein **54**, gelöst in 6 ml DMF, und 28 µl (0.198 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend für sechs Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird per Säulenchromatographie (Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1, EtOAc) gereinigt. Das Produkt **82** wird als rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.025 g (0.014 mmol, 22 %) erhalten.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1731.3$ (M⁺).

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3211 (w), 2938 (w), 2856 (w), 1745 (m), 1590 (vs), 1456 (s), 1385 (s), 1314 (m), 1260 (s), 1207 (s), 1174 (s), 1111 (vs), 1078 (w), 993 (w), 910 (w), 845 (m), 784 (w), 760 (w), 732 (w), 697 (w), 680 (w).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1635 (w), 1600 (s), 1511 (w), 1460 (s), 1406 (w), 1332 (m), 1249 (w), 1184 (s), 1129 (w), 1003 (w), 940 (w), 766 (w), 729 (w), 632 (w), 603 (w), 549 (w), 522 (w), 466 (m), 424 (m), 382 (w), 352 (m), 318 (w), 279 (w), 97 (s).

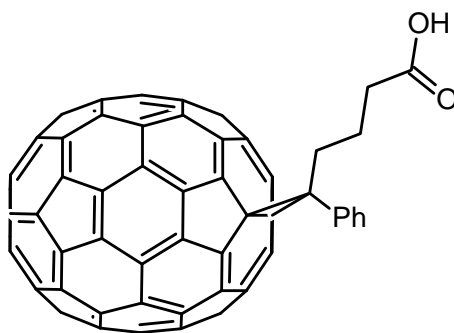
Fluoreszenz (Toluol, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 507.

(Feststoff, 25 °C, $\lambda_{\text{ex}} = 440$ nm): $\lambda(\text{em})$ [nm] = 530, 545.

UV/Vis (Tol/EtOAc 1 : 1): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 326, 430, 500.

Die NMR-Signale dieser Verbindung erwiesen sich für eine Auswertung zu schwach. Eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie konnte daher nicht vorgenommen werden.

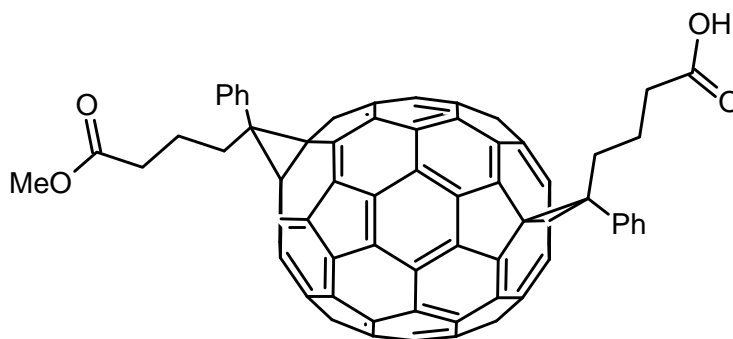
4.2.5 1-(3-Carboxypropyl)-1-phenyl-C₇₁ (**85**)



85

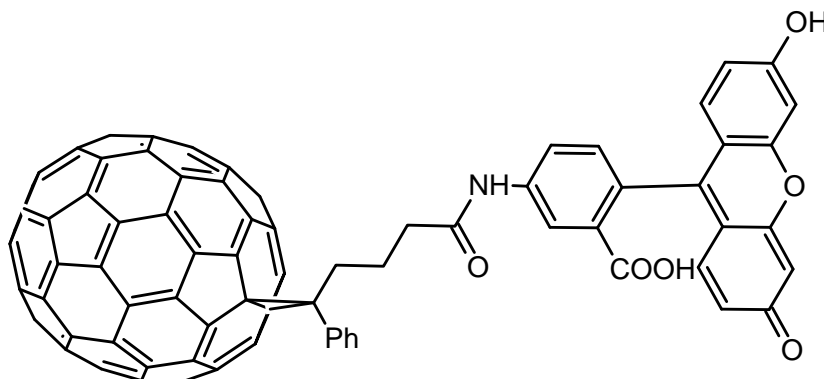
Eine Lösung von 0.121 g (0.117 mmol) C₇₀-PCBM **84** in 20 ml Toluol wird mit 50 ml Eisessig und 20 ml konz. HCl (37 %) versetzt. Die Mischung wird für 22 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Destillation des Lösungsmittelgemisches wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Tol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1) gereinigt. Das Produkt **85** wird in Form zweier Isomere mit einer Gesamtausbeute von 0.068 g (0.067 mmol, 57 %) als schwarzer Feststoff erhalten. Das Isomer 1 wird mit einer Ausbeute von 0.051 g (0.050 mmol, 43 %), das Isomer 2 mit einer Ausbeute von 0.017 g (0.017 mmol, 14 %) erhalten.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1016.8$ (M).

4.2.6 [1-(3-Carboxypropyl)-1-phenyl]-{[1-(3-methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl}-C₇₂ (88)**88**

0.060 g (0.049 mmol) C₇₀-(PCBM)₂ **86** werden in 10 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Eisessig und 20 ml konz. HCl (37 %) wird die Mischung für 22 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird der Reaktionsrückstand säulenchromatographisch (Tol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1) gereinigt. Die Monocarbonsäure C₇₀-(PCBM)(PCBA) **88** wird in Form zweier Isomere mit einer Gesamtausbeute von 0.018 g (0.015 mmol, 30 %) erhalten. Das Isomer 1 wird als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 0.013 g (0.010 mmol, 21 %), das Isomer 2 mit einer Ausbeute von 0.005 g (0.004 mmol, 9 %) erhalten.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1207.3$ (M).

4.2.7 1-[3-(*N*-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl-C₇₁ (**89**)**89**

Eine Lösung von 0.021 g (0.021 mmol) der Carbonsäure C₇₀-PCBA **85** und 0.008 g (0.057 mmol) 1-Hydroxybenzotriazole in 30 ml 1,2-Dichlorbenzol wird mit 0.008 g (0.040 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, gelöst in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol, versetzt. Eine Lösung von 0.016 g (0.045 mmol) 5-Aminofluorescein **54** in 3 ml DMF wird der Reaktionsmischung zugesetzt. Nach Zugabe von 6 µl (0.039 mmol) Triethylamin wird die Reaktionsmischung unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur für sechs Tage gerührt. Aus der säulenchromatographischen Reinigung (Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1, EtOAc) wird das Produkt **89** in einer Ausbeute von 0.011 g (0.008 mmol, 38 %) als schwarzes Pulver erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.03 - 7.88 (*m*, 2H, *o*-H PhCCH₂), 7.60 - 7.50 (*m*, 2H, *m*-H PhCCH₂), 7.49 - 7.44 (*m*, 1H, *p*-H PhCCH₂), 7.06 - 7.03 (*m*, 1H, Fluorescein), 7.01 - 6.89 (*m*, 2H, Fluorecein), 6.88 - 6.66 (*m*, 4H, Fluorescein), 6.60 - 6.54 (*m*, 2H, Fluorescein), 2.80 - 2.71 (*m*, 2H, PhCCH₂), 2.60 - 2.45 (*m*, 2H, CH₂C(O)N), 2.29 - 2.20 (*m*, 2H, CH₂CH₂C(O)N).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): *m/z* = 1346.3 (*M*⁺).

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3320 (*m*), 2926 (*s*), 2850 (*s*), 1746 (*m*), 1624 (*vs*), 1572 (*vs*), 1429 (*s*), 1310 (*m*), 1242 (*m*), 1159 (*w*), 1087 (*m*), 892 (*m*), 749 (*w*).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1567 (*w*), 1445 (*w*), 1230 (*w*), 1189 (*w*), 1029 (*w*), 802 (*w*), 450 (*w*), 256 (*w*), 219 (*w*).

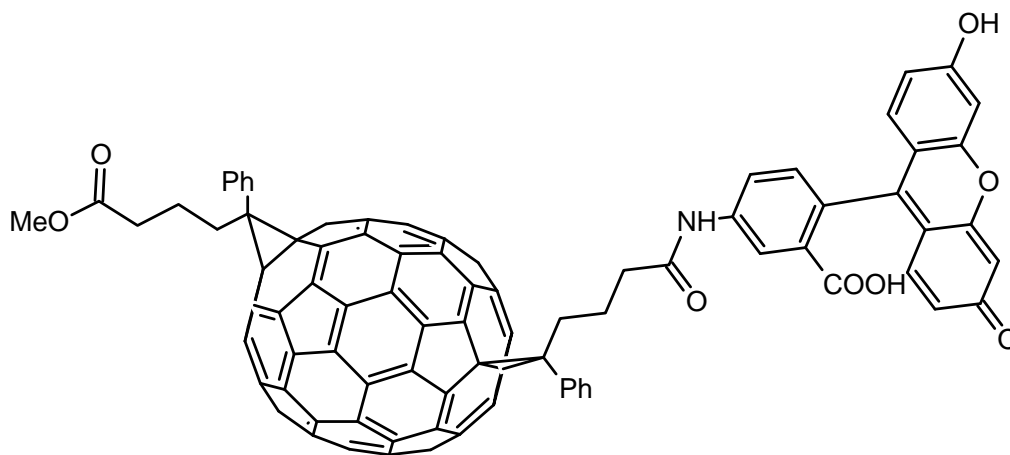
Fluoreszenz (Toluol, $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) [\text{nm}] = 507$.

(Feststoff, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}}(\text{em}) [\text{nm}] = 530$.

UV/Vis (Tol/EtOAc 1 : 1): $\lambda(\text{abs.}) [\text{nm}] = 372, 400, 460, 530$.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Ausbeute nicht erhalten werden.

4.2.8 {1-[3-(*N*-Fluoresceinaminocarbonyl)propyl]-1-phenyl}-{[1-(3-methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl}- C_{72} (**90**)



90

0.013 g (0.010 mmol) der Carbonsäure C_{70} -(PCBM)(PCBA) **88** werden gemeinsam mit 0.004 g (0.025 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol in 20 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Anschließend wird die Lösung mit 0.005 g (0.022 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol versetzt. Nach Zugabe von 0.008 g (0.023 mmol) 5-Aminofluorescein **54** in 2 ml DMF und 3 μl (0.022 mmol) Triethylamin wird die Reaktionslösung für sieben Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (Tol/EtOAc 10 : 1 \rightarrow 1 : 1, EtOAc). Das Produkt **90** wird als schwarzer Feststoff in 0.004 g (0.003 mmol, 25 %) Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.03 - 7.86 (*m*, 4H, *o*-H *PhCCH*₂), 7.60 - 7.50 (*m*, 4H, *m*-H *PhCCH*₂), 7.49 - 7.41 (*m*, 2H, *p*-H *PhCCH*₂), 7.05 - 7.02 (*m*, 1H, Fluorescein), 6.98 - 6.91 (*m*, 1H, Fluorescein), 6.90 - 6.85 (*m*, 1H, Fluorescein), 6.81 - 6.70 (*m*, 4H, Fluorescein), 6.61 - 6.57 (*m*, 2H, Fluorescein), 3.70 (*bs*, 3H, OCH₃), 2.83 - 2.70 (*m*, 2H, *PhCCH*₂ Amid), 2.64 - 2.54 (*m*, 2H, *PhCCH*₂ Ester), 2.53 - 2.44 (*m*, 2H, CH₂C(O)N), 2.39 - 2.29 (*m*, 2H, CH₂CO₂), 2.28 - 2.22 (*m*, 2H, CH₂CH₂C(O)N), 2.21 - 2.13 (*m*, 2H, CH₂CH₂CO₂).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): m/z = 1536.4 (M⁺).

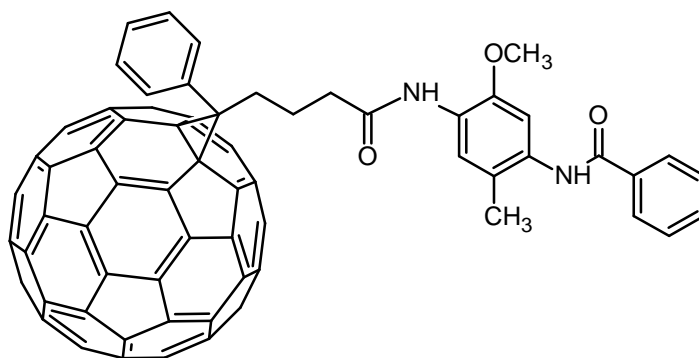
IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3322 (w), 2925 (s), 2850 (m), 1744 (m), 1623 (s), 1567 (s), 1496 (w), 1426 (m), 1310 (w), 1242 (w), 1161 (w), 1112 (w), 1087 (w), 892 (w), 849 (w).

Fluoreszenz (Toluol, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 507.

(Feststoff, 25 °C, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 530.

UV/Vis (Tol/EtOAc 1 : 1): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 372, 400, 460, 530.

Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Ausbeute nicht erhalten werden.

4.2.9 1-[3-(4-Benzoylamino-2-methoxy-5-methylphenylamino)propyl]-1-phenyl-C₆₁ (92)

92

Vorschrift A: 0.052 g (0.058 mmol) der Carbonsäure C₆₀-PCBA **75** werden mit 0.020 g (0.150 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert. Nach Zugabe von 0.029 g (0.0143 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol wird die Mischung mit 0.030 g (0.115 mmol) Fast Violet B **57**, gelöst in 3 ml DMF, und 16 µl (0.115 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wird für zwei Wochen bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss gerührt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Tol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1, CHCl₃) gereinigt. Das Produkt **92** wird als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.023 g (0.020 mmol, 34 %) erhalten.

Vorschrift B: Unter Schutzgasatmosphäre werden 0.033 g (0.037 mmol) des Carbonsäurechlorids C₆₀-PCBCl **77** und 0.018 g (0.072 mmol) Fast Violet B **57** eingewogen und in 50 ml trockenem Toluol gelöst. Nach Zugabe von 9 µl (0.109 mmol) trockenem Pyridin wird die Reaktionsmischung für drei Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung (Tol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1, CHCl₃) des Rohproduktes ergibt das Produkt **92** als braunen Feststoff in 0.009 g (0.008 mmol, 22 %) Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.05 - 8.01 (*m*, 2H, *o*-H *PhCCH*₂), 7.91 - 7.85 (*m*, 2H, *o*-H *PhC(O)N*), 7.69 - 7.65 (*m*, 2H, *m*-H *PhCCH*₂), 7.63 - 7.50 (*m*, 4H, *p*-H *PhCCH*₂, *m*, *p*-H *PhC(O)N*), 7.44 (*s*, 1H, *m*-H Anilin), 6.94 (*s*, 1H, *o*-H Anilin), 3.92 (*s*, 3H, OCH₃), 2.95 - 2.84 (*m*, 2H, *PhCCH*₂), 2.63 - 2.61 (*m*, 2H, CH₂C(O)N), 2.30 (*s*, 3H, CH₃), 2.24 - 2.22 (*m*, 2H, CH₂CH₂C(O)N).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): m/z = 1134.9 (M⁺).

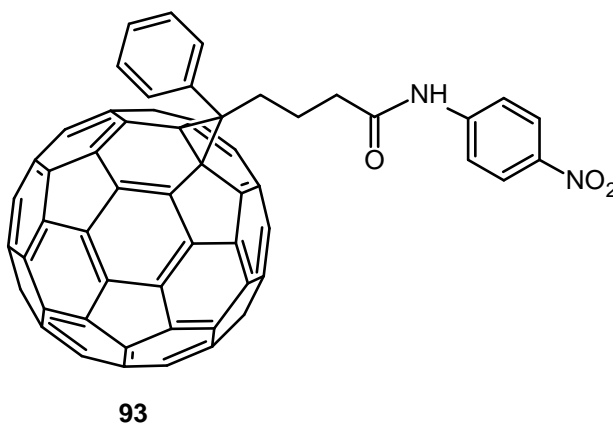
IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3303 (*m*), 2925 (*m*), 2850 (*w*), 1682 (*s*), 1649 (*vs*), 1578 (*w*), 1538 (*vs*), 1494 (*m*), 1444 (*m*), 1406 (*s*), 1306 (*m*), 1263 (*m*), 1208 (*m*), 1091 (*m*), 1025 (*m*), 928 (*w*), 875 (*m*), 840 (*m*), 795 (*w*), 753 (*s*), 732 (*m*), 691 (*s*).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1576 (*w*), 1487 (*w*), 1464 (*vs*), 1395 (*w*), 1249 (*w*), 1002 (*w*), 775 (*w*), 527 (*m*), 484 (*s*), 463 (*w*), 440 (*w*), 273 (*s*), 243 (*m*), 98 (*m*).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{ex} = 286 nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 410.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 332, 430.

Ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.

4.2.10 1-[3-(4-Nitrophenyl-1-amino)propyl]-1-phenyl-C₆₁ (93)

0.092 g (0.100 mmol) des Carbonsäurechlorids C₆₀-PCBCl **77** und 0.031 g (0.221 mmol) 4-Nitroanilin **58** werden unter Schutzgasatmosphäre in 45 ml trockenem Toluol gelöst. Zu der Reaktionslösung werden 24 µl (0.297 mmol) trockenes Pyridin zugegeben. Die Mischung wird anschließend für vier Tage bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss gerührt. Nach Säulenchromatographie (Tol → Tol/EtOAc 10:1) wird das Produkt **93** als schwarzer Feststoff in 0.032 g (0.032 mmol, 32 %) Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ [ppm] = 8.25 - 8.19 (*dd*, *J* = 8 Hz, 2H, *m*-H *Ph* Anilin), 8.03 - 7.95 (*m*, 2H, *o*-H *PhCCH*₂), 7.75 - 7.52 (*m*, 3H, *m*, *p*-H *PhCCH*₂), 7.20 (*d*, *J* = 8 Hz, 2H, *o*-H *Ph* Anilin), 3.02 - 2.80 (*m*, 2H, *PhCCH*₂), 2.65 (*t*, *J* = 8 Hz, 2H, *CH*₂*C*(O)N), 2.29 - 2.23 (*m*, 2H, *CH*₂*CH*₂*C*(O)N).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): *m/z* = 1016.9 (*M*⁺).

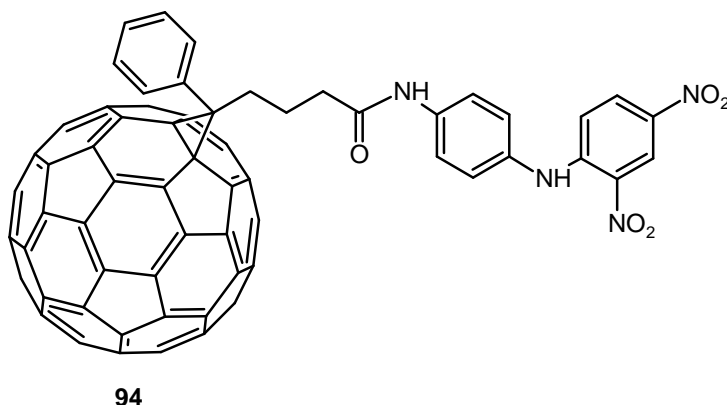
IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3331 (w), 2923 (m), 1683 (m), 1596 (m), 1541 (m), 1502 (s), 1446 (w), 1406 (w), 1329 (s), 1298 (m), 1254 (m), 1174 (w), 1111 (m), 850 (s), 750 (s), 698 (s).

Raman: ν [cm⁻¹] = 1576 (w), 1484 (w), 1463 (vs), 1339 (w), 1249 (w), 1108 (w), 775 (w), 529 (w), 484 (s), 273 (s), 241 (s).

Fluoreszenz (Toluol, λ_{ex} = 360 nm): λ_{max}(em) [nm] = 403.

UV/Vis (Tol/EtOAc 10:1): λ(abs.) [nm] = 334, 430.

Eine Charakterisierung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte nicht vorgenommen werden. Es wurden keine aussagekräftigen Spektren erhalten.

4.2.11 1-{3-[N-(2,4-Dinitrophenyl)-1,4-phenyldiamino]propyl}-1-phenyl-C₆₁ (**94**)

Unter Schutzgasatmosphäre werden 0.037 g (0.041 mmol) des Carbonsäurechlorids C₆₀-PCBCl **77** und 0.015 g (0.055 mmol) Dispersionsgelb **9 59** in trockenem Toluol gelöst. Die Lösung wird anschließend mit 9 µl (0.111 mmol) trockenem Pyridin versetzt und für vier Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Säulenchromatographie (Tol, Tol/EtOAc 10 : 1 → 1 : 1) wird das Produkt **94** mit einer Ausbeute von 0.035 g (0.031 mmol, 76 %) als brauner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 9.94 (*s*, 1H, NH), 9.21 (*d*, *J* = 3 Hz, 1H, *m*-H Ar(NO₂)₂), 8.20 (*dt*, *J* = 10 Hz, 3 Hz, 1H, *m*-H Ar(NO₂)₂), 8.04 - 7.95 (*m*, 2H, *o*-H PhCCH₂), 7.72 - 7.54 (*m*, 2H, *m*-H PhCCH₂), 7.51 - 7.46 (*m*, 1H, *p*-H PhCCH₂), 7.22 (*d*, *J* = 8 Hz, 3H, *o*-H Ar(NO₂)₂, *m*-H Ar(NH)₂), 7.13 (*d*, *J* = 9 Hz, 2H, *o*-H Ar(NH)₂), 3.05 - 2.99 (*m*, 2H, PhCCH₂), 2.66 - 2.62 (*m*, 2H, CH₂C(O)N), 2.27 - 2.22 (*m*, 2H, CH₂CH₂C(O)N).

¹³C-NMR (CDCl₃, 76 MHz): δ [ppm] = 170.5 (C(O)N, [6,6]), 170.4 (C(O)N, [5,6]), 148.7, 147.7, 147.3, 147.29, 146.4, 145.8, 145.3, 145.2, 145.1, 145.07, 145.04, 144.84, 144.8, 144.7, 144.5, 144.4, 144.3, 144.03, 144.0, 143.9, 143.8, 143.7, 143.6, 143.5, 143.13, 143.1, 142.9, 142.8, 142.5, 142.2, 142.1, 141.9, 141.3, 141.1, 141.0, 140.8, 140.4, 139.7, 139.6, 138.9, 138.3, 138.0, 137.9, 137.8, 137.6, 137.5, 137.2, 136.7, 135.0, 132.1, 131.1, 130.8, 130.0 (Dispersionsgelb), 129.0 (Ph C_{2,3}, [5,6]), 128.8 (Dispersionsgelb), 128.6 (Ph C_{2,3}, [6,6]), 128.4 (Ph C_{2,3}, [6,6]), 128.2 (Dispersionsgelb), 127.8 (Ph C_{2,3}, [5,6]), 126.43, 126.36, 125.3, 124.1 (Dispersionsgelb), 121.2, 116.0 (Dispersionsgelb), 79.8 (Brückenkopf C, [6,6]), 60.9 (PhC, [5,6]), 51.8 (PhC, [6,6]), 37.4 (PhCC, [5,6]), 35.2 (PhCC, [6,6]), 33.7 (CC(O)N, [6,6]), 29.8 (CC(O)N, [5,6]), 23.0 (CCC(O)N, [6,6]), 21.4 (CCC(O)N, [5,6]).

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1153.0$ (M^-).

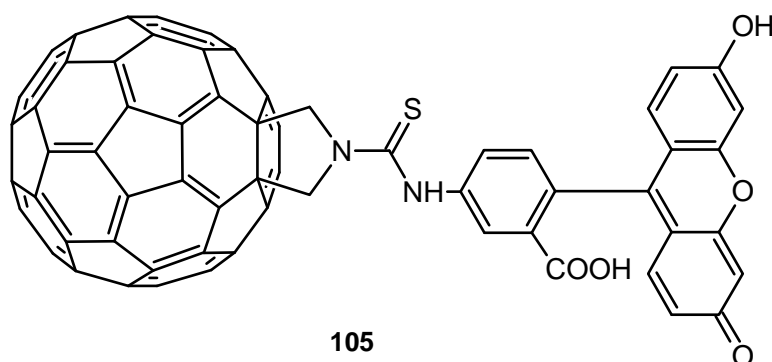
IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3318 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1666 (m), 1586 (s), 1509 (vs), 1425 (m), 1330 (s), 1276 (m), 1174 (w), 1143 (m), 1127 (m), 1061 (w), 964 (w), 919 (w), 852 (w), 820 (w), 741 (m), 698 (s).

Raman: ν [cm^{-1}] = 1570 (w), 1463 (vs), 1333 (m), 1002 (w), 773 (w), 527 (w), 483 (s), 463 (w), 270 (s), 256 (w), 239 (w).

Fluoreszenz (Toluol, $\lambda_{\text{ex}} = 354$ nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 397.

UV/Vis (Tol/EtOAc 10:1): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 338, 430.

4.2.12 *N*-Fluorescein-5-thiocarbamid-pyrrolidin- C_{60} (**105**)



Zu einer Suspension von 0.066 g (0.066 mmol) *N*-Triphenylmethyl-pyrrolidin- C_{60} **103** in 20 ml CH_2Cl_2 werden 165 μl (1.858 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugesetzt. Die Mischung wird anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der braune Feststoff wird in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und nach Zugabe von 1 ml Pyridin mit einer Suspension von 0.052 g (0.133 mmol) FITC **55** in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung wird anschließend für sechs Tage unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Der braune Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **105** wird mit einer Ausbeute von 0.045 g (0.039 mmol, 60 %) erhalten.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1153.3$ (M^-).

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2920 (w), 1730 (m), 1607 (m), 1546 (w), 1494 (w), 1446 (m), 1384 (w), 1257 (s), 1181 (s), 1109 (m), 1031 (s).

Raman: ν [cm^{-1}] = 1571 (w), 1462 (vs), 770 (w), 523 (w), 490 (m), 459 (w), 352 (w), 271 (m), 257 (m).

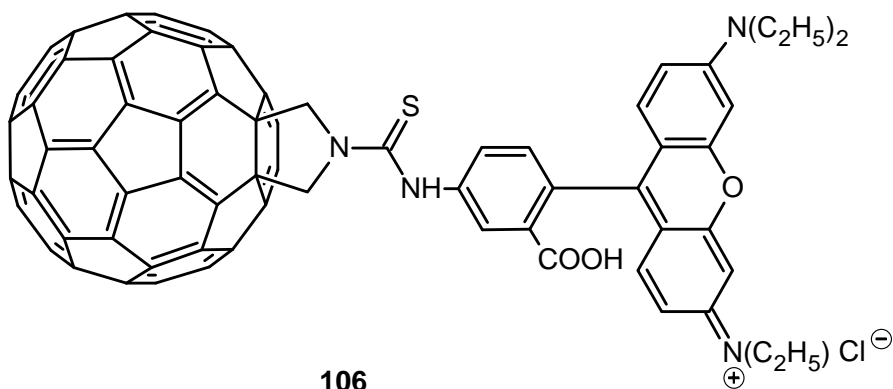
Fluoreszenz (Ethanol, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda(\text{em})$ [nm] = 516, 539.

(Feststoff, 25 °C, λ_{ex} = 440 nm): $\lambda(\text{em})$ [nm] = 540, 550.

UV/Vis (Ethanol): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 328, 430, 490.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine NMR-Spektren erhalten werden, die eine Auswertung zuließen.

4.2.13 *N*-Rhodamin-B-thiocarbamid-pyrrolidin- C_{60} (**106**)



Eine Suspension von 0.035 g (0.035 mmol) *N*-Triphenylmethyl-pyrrolidin- C_{60} **103** in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 83 μl (0.939 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird mittels Zentrifugieren abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der braune Feststoff wird anschließend erneut in 20 ml CH_2Cl_2 suspendiert und nach Zugabe von 1 ml Pyridin mit einer Suspension von 0.029 g (0.054 mmol) Rhodamin B-isothiocyanat **56** in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Reaktionsmischung wird für sechs Tage bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss gerührt. Anschließend wird das Produkt **106** mit der doppelten Menge Methanol aus der Reaktionslösung ausgefällt. Es wird als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.011 g (0.009 mmol, 25 %) erhalten.

MALDI-TOF MS (DCTB-Matrix): $m/z = 1264.2$ (M^+).

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2969 (w), 1588 (s), 1511 (w), 1428 (m), 1335 (m), 1270 (w), 1244 (w), 1181 (s), 1032 (w), 899 (w), 795 (m), 765 (m), 697 (m).

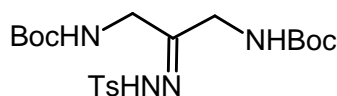
Raman: ν [cm^{-1}] = 1572 (w), 1462 (s), 772 (w), 493 (s), 270 (s), 254 (w).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 540$ nm): $\lambda_{\text{max}}(\text{em})$ [nm] = 575.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda(\text{abs.})$ [nm] = 328, 430, 554.

Eine Charakterisierung der Verbindung mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung wurden keine zur Auswertung geeigneten Spektren erhalten.

4.2.14 1,3-Bis[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]propyl-2-(*p*-tosylhydrazon) (**121**)



121

0.502 g (1.740 mmol) 1,3-Bis[(*tert*-butoxycarbonyl)amino]-2-propanon **117** werden zusammen mit 0.485 g (2.605 mmol) Toluol-4-sulfonsäurehydrazid in 50 ml Methanol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 5,5 h am Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt **121** wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 0.353 g (0.958 mmol, 55 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 10.57 (s, 1H, NNHAr), 7.83 (d, $J = 8$ Hz, 2H, *o*-H ArSO_2), 7.27 (d, $J = 8$ Hz, 2H, *m*-H ArSO_2), 5.39 (bs, 1H, NH), 4.97 (bs, 1H, NH), 3.80 (d, $J = 10$ Hz, 2H, CH_2), 3.69 (d, $J = 10$ Hz, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, ArCH_3), 1.46 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

¹³C-NMR (CDCl₃, 76 MHz): δ [ppm] = 157.4 (C=O Amid), 156.5 (C=O Amid),
152.7 (CNNHTos), 143.5 (Tos-C₁), 135.8 (Tos-C₄), 129.3 (Tos-C_{2,3}), 128.0 (Tos-C_{2,3}),
81.5 (C(CH₃)₃), 80.2 (C(CH₃)₃), 44.1 (CH₂), 35.6 (CH₂), 28.3 (C(CH₃)₃), 28.2 (C(CH₃)₃),
21.6 (TosCH₃)

5 Abkürzungen

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Ac	Acetat
AcOH	Essigsäure
AFM	Atomic force microscope
Aib	Aminoisobuttersäure
Ala	Alanin
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
Ar	Aromat
Asn	Asparagin
ATR	attenuated total reflection
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
BtOH	1-Hydroxybenzotriazol
d	Tag
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
DHMCA	1,2-Dihydro-1,2-methanofulleren-carboxylic acid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
EDC	1-Ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid
EDC·HCl	1-Ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid-hydrochlorid
ENDOR	Elektronen-Kern-Doppelresonanz
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Et ₃ N	Triethylamin
Et ₂ O	Diethylether

EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FITC	Fluorescein-5-isothiocyanat
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
Gly	Glycin
h	Stunde
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I-Effekt	Induktiver Effekt
IR	Infrarotspektroskopie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	molar
M3EH-PPV	halbleitendes Polymer
MALDI-TOF	matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minute
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Nu	Nukleophil
ODCB	1,2-Dichlorbenzol, <i>o</i> -Dichlorbenzol
Orn	Ornithin
P3DDT	halbleitendes Polymer
P3HT	halbleitendes Polymer
PCBA	Phenyl-C ₆₁ -butyric acid
PCBCl	Phenyl-C ₆₁ -butyric acid chloride
PCBM	Phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester
Ph	Phenyl
PP	Polypropylen
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
TBCM	[(<i>tert</i> -Butoxy)carbonyl]methanofulleren

5 Abkürzungen

'Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
Thr	Threonin
Tol	Toluol
Tos	Tosyl
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
Trt	Trityl = Triphenylmethyl
Ts	Tosyl
Tyr	Tyrosin
UV	ultraviolett
Vis/VIS	visible
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

6 Literaturverzeichnis

- ¹ F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123-1146.
- ² R. E. Kirk, D. F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* *3rd Ed.* 1978-1984, Vol. 4, **1978**, 556-709.
- ³ B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, New Jersey, **1981**.
- ⁴ *The Properties of Diamond* (Hrsg.: J. E. Fields), Academic Press, London, **1979**.
- ⁵ *Carbon Fibers and Their Composites* (Hrsg.: E. Fitzer), Springer, Berlin, **1985**.
- ⁶ P. K. Bachmann, R. Messier, *Chem. Eng. News* **1989**, 67(20), 24-38.
- ⁷ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- ⁸ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
- ⁹ W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167-170.
- ¹⁰ The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*, www.nanotec.org.uk
- ¹¹ A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes – Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- ¹² D. E. Manolopoulos, J. C. May, S. E. Down, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 105-111.
- ¹³ P. W. Fowler, R. C. Batten, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3103-3104.
- ¹⁴ J. M. Schulman, R. L. Disch, M. A. Miller, R. C. Peck, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 45-48.
- ¹⁵ M. Häser, J. Almlöf, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 497-500.
- ¹⁶ C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(8), 3190-3192.
- ¹⁷ W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147-149.
- ¹⁸ E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, *25*, 854-863.
- ¹⁹ Z. Yoshida, E. Osawa, *Kagadudojin: Kyoto* **1971**, 174-178.

- 20 H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529-531.
- 21 R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, I. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634-8638.
- 22 J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, 352, 139-141.
- 23 R. Taylor, G. J. Langley, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, 366, 728-731.
- 24 S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- 25 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220-222.
- 26 C. Yeretizian, J. B. Wiley, K. Holczer, T. Su, S. Nguyen, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10097-10101.
- 27 H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Shriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630-8633.
- 28 D. H. Parker, K. Chatterjee, P. Wurz, K. R. Lykke, M. J. Pellin, L. M. Stock, *Carbon* **1992**, 30, 1167-1182.
- 29 R. Taylor, J. P. Hare, A. a. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1423-1425.
- 30 K. C. Khemani, M. Prato, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3254-3256.
- 31 L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1231-1250.
- 32 K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2000**.
- 33 A. F. Hebard, M. J. Rosseinski, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, 350, 600-601.
- 34 G. Sparr, J. D. Thompson, S.-M. Huang, R. B. Karner, F. Diederich, R. L. Whetten, G. Grüner, K. Holczer, *Science* **1991**, 252, 1829-1831.
- 35 P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. P. Thompson, *Science* **1991**, 253, 301-302.
- 36 L. W. Tutt, A. Kost, *Nature* **1992**, 356, 225-226.
- 37 F. Kajzar, C. Taliani, R. Danieli, S. Rossini, R. Zamboni, *Chem Phys. Lett.* **1994**, 217, 418-422.

- 38 Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.
- 39 Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 781-782.
- 40 S. González, N. Martín, D. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 779-791.
- 41 M. Maggini, D. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*(10), 1992-2000.
- 42 K. Kordatos, T. Da Ros, M. Prato, C. Luo, D. Guldi, *Monatshefte für Chemie* **2001**, *132*, 63-69.
- 43 V. Sgobba, G. Giancane, S. Conoci, S. Casilli, G. Ricciardi, D.M. Guldi, M. Prato, L. Valli, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3148-3156.
- 44 R. Pensack, J. Asbury, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15986-15987.
- 45 T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **1999**, 663-669.
- 46 A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 767-779.
- 47 S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506-6509.
- 48 R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510-6512
- 49 T. Da Ros, M. Prato, F. Novello, M. Maggini, E. Banfi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9070-9072.
- 50 G. L. Marcorin, T. Da Ros, S. Castellano, G. Stefancich, I. Bonin, S. Miertus, M Prato, *Org. Lett.* **2000**, *2*(25), 3955-3958.
- 51 V. Tomberli, T. Da Ros, S. Bosi, M. Prato, *Carbon* **2000**, *38*, 1551-1555.
- 52 M. Bergamin, T. Da Ros, G. Spalluto, A. Boutorine, M. Prato, *Chem. Commun.* **2001**, 17-18.
- 53 S. Bosi, L. Feruglio, D. Milic, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4741-4747.
- 54 A. Mateo-Alonso, C. Sooambar, M. Prato, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1629-1637.
- 55 M Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153-1184.
- 56 R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545-1550.
- 57 P. W. Fowler, D. J. Collins, S. J. Austin, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1993**, 275-277.
- 58 S. J. Austin, P. W. Fowler, P. Hansen, D. E. Manopoulos, M. Zheng, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 478-484.
- 59 R. C. Haddon, *Nature* **1995**, *378*, 249-255.
- 60 R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 3-4.

- 61 A. Hirsch, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58(11), 1729-1740.
- 62 F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 243-255.
- 63 M. Prato, V. Lucchini, M. Maggini, E. Stimpfl, G. Scorrano, M. Eiermann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8479-8480.
- 64 M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7(7), 1097-1109.
- 65 T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, 254, 1186-1188.
- 66 T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300-7301.
- 67 T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7301-7302.
- 68 R. V. Bensasson, E. Bienvenüe, C. Fabre, J.-M. Janot, E. J. Land, S. Leach, V. Leboulaire, A. Rassat, S. Roux, P. Seta, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 270-278.
- 69 A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 1-65.
- 70 F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. M. Webb, *ACS Symp. Ser.* **1992**, 481, 161-175.
- 71 M. Keshavarz-K, B. Knight, G. Srdanov, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11371-11372.
- 72 C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957-1959.
- 73 A. Skiebe, A. Hirsch, H. Klos, B. Gotschy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 138-140.
- 74 G. Schick, K.-D. Kampe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2023-2024.
- 75 A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1339-1341.
- 76 K.-D. Kampe, N. Egger, *Liebigs Ann.* **1995**, 115-124.
- 77 K.-D. Kampe, N. Egger, M. Vogel, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1203-1205.
- 78 A. Naim, P. B. Shevlin, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33(47), 1097-1100.
- 79 J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1784-1785.
- 80 L. Husebo, B. Sitharaman, K. Furukawa, T. Kato, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12055-12064.
- 81 J. Rodríguez-Zavala, R. Guirado-López, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 9459-9468.
- 82 R. A. Guirado-López, M. E. Rincón, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 154312 1-10.
- 83 E. E. Fileti, R. Rivelino, F. de Brito Mota, T. Malaspina, *Nanotechnology* **2008**, 19, 365703 1-7.

- 84 F. Wang, Z. Xiao, Z. Yao, Z. Jia, S. Huang, L. Gan, J. Zhou, G. Yuan, S. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4374-4382.
- 85 P. A. Troshin, A. S. Astakhova, R. N. Lyubovskaya, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **2005**, *13*, 331-343.
- 86 H. Irngartinger, A. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*(12), 2075-2076.
- 87 G.-W. Wang, Y.-M. Lu, Z.-X. Chen, *Org. Lett.* **2009**, *11*(7), 1507-1510.
- 88 M. E. Rincón, H. Hu, J. Campos, J. Ruiz-García, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4111-4117.
- 89 S. Fukuzumi, I. Nakanishi, J. Maruta, T. Yorisue, T. Suenobu, S. Itoh, R. Arakawa, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6673-6680.
- 90 G.-W. Wang, L.-H. Shu, S.-H. Wu, H.-M. Wu, X.-F. Lao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1071-1072.
- 91 S. R. Wilson, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10334-10337.
- 92 A. G. Avent, P. R. Birkett, A. D. Darwish, S. Houlton, R. Taylor, K. S. T. Thomson, X.-W. Wei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 782-786.
- 93 G. Torres-García, J. Mattay, *Tetrahedron* **1996**, *52*(15), 5421-5426.
- 94 B. Kräutler, J. Maynollo, *Tetrahedron* **1996**, *52*(14), 5033-5042.
- 95 S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*(50), 8043-8046.
- 96 M. Ohno, Y. Shirakawa, S. Eguchi, *Synthesis* **1998**, 1812-1816.
- 97 A. Puplovskis, J. Kacens, O. Neilands, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*(2), 285-288.
- 98 P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95-97.
- 99 F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*(3), 157-161.
- 100 S. Shi, K. C. Khemani, Q. Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656-10657.
- 101 M. Prato, A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5578-5580.
- 102 A. B. Smith, III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5829-5830.
- 103 E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1969**, *20*, 237-262.
- 104 A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335-336.
- 105 L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2454-2464.
- 106 K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836-9837.

- 107 M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- 108 M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*(9), 519-526.
- 109 N. Tagmatarchis, M. Prato, *Synlett* **2003**, *6*, 768-779.
- 110 A. Bianco, T. DaRos, M. Prato, C. Toniolo, *J. Pept. Sci.* **2001**, *7*, 208-219.
- 111 O. Tsuge, S. Kanemasa, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1989**, *45*, 231-349.
- 112 O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Ohe, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4079-4089.
- 113 X. Zhang, M. Willems, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8187-8188.
- 114 M. Iyoda, F. Sultana, M. Komatsu, *Chem. Lett.* **1995**, 1133-1134.
- 115 M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234.
- 116 A. Komori, M. Kubota, T. Ishida, H. Niwa, T. Nogami, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4031-4034.
- 117 G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, B. Ma, C. E. Bunker, Y.-P. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2225-2226.
- 118 L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lü, J. Pan, Y. Wu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1954-1961.
- 119 M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 305-306.
- 120 C. Schuetze, U. Ritter, P. Scharff, U. Fernekorn, S. Prylutska, A. Bychko, V. Rybalchenko, Yu. Prylutsky, *Mat. Sci. Eng. C* **2011**, *31*, 1148-1150.
- 121 A. Bagno, S. Claeson, M. Maggini, M. Martini, M. Prato, G. Scorrano, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*(5), 1015-1023.
- 122 F. D'Souza, M. E. Zandler, G. R. Deviprasad, W. Kutner, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6887-6893.
- 123 M. Cases, M. Duran, J. Mestres, N. Martín, M. Solá, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 433-442.
- 124 M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 2333-2334.
- 125 G. Schick, T. Grösser, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2289-2290.
- 126 A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453-455.
- 127 F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*(12), 1537-1547.

- 128 G. Schick, A. Hirsch, H. Mauser, T. Clark, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2(8), 935-943.
- 129 A. Hirsch, I. Lamparth, G. Schick, *Liebigs Ann.* **1996**, 11, 1725-1734.
- 130 C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 199, 135-171.
- 131 A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. Ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1689-1706.
- 132 H. R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1529-1531.
- 133 M. S. Meier, G.-W. Wang, R. C. Haddon, C. P. Brock, M. A. Lloyd, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2337-2342.
- 134 A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1673-1704.
- 135 G. V. Andrievsky, M. V. Kosevich, O. M. Vovk, V. S. Sheldovsky, L. A. Vashchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1281-1282.
- 136 G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, E. L. Karyakina, N. O. Mchedlov-Petrosyan, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 392-396.
- 137 P. Scharff, K. Risch, L. Carta-Abelmann, I. M. Dmytruk, M. M. Bilyi, O. A. Golub, A. V. Khavryuchenko, E. V. Buzaneva, V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, Yu. I. Prylutsky, S. S. Durov, *Carbon* **2004**, 42, 1203-1206.
- 138 L. Bulavin, I. Adamenko, Y. Prylutsky, S. Durov, A. Graja, A. Bogucki, P. Scharff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1627-1629.
- 139 Yu. Rud, L. Buchatsky, Yu. Prylutsky, O. Marchenko, A. Seneko, Ch. Schütze, U. Ritter, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2012**, 27(4), 614-617.
- 140 S. V. Prylutska, A. P. Burlaka, P. P. Klymenko, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutsky, Ch. Schütze, U. Ritter, *Cancer Nano* **2011**, 2, 105-110.
- 141 L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10154-10157.
- 142 L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, C. S. Hsu, S. K. Chowdhury, S. Cameron, K. Creegan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1791-1793.
- 143 L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, L. Wang, S. F. Shu, T. M. Chang, J. R. Hwu, *Tetrahedron* **1996**, 52(14), 4963-4972.
- 144 K. Matsubayashi, K. Kokubo, H. Tategaki, S. Kawahama, T. Oshima, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2009**, 17, 440-456.

- ¹⁴⁵ K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima, *ACS Nano* **2007**, 2(2), 327-333.
- ¹⁴⁶ G. Xing, J. Zhang, Y. Zhao, J. Tang, B. Zhang, X. Gao, H. Yuan, L. Qu, W. Cao, Z. Chai, K. Ibrahim, R. Su, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11473-11479.
- ¹⁴⁷ A. Arrais, E. Diana, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures **2003**, 11, 35-46.
- ¹⁴⁸ I. Lamparth, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1727-1728.
- ¹⁴⁹ A. Bianco, *Chem. Commun.* **2005**, 3174-3176.
- ¹⁵⁰ C. Klumpp, L. Lacerda, O. Chaloin, T. Da Ros, K. Kostarelos, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.* **2007**, 3762-3764.
- ¹⁵¹ F. Pellarini, D. Pantarotto, T. Da Ros, A. Giangaspero, A. Tossi, M. Prato, *Org. Lett.* **2001**, 3(12), 1845-1848.
- ¹⁵² A. Bianco, T. Bertolini, M. Crisma, G. Valle, C. Toniolo, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Peptide Res.* **1997**, 50, 159-170.
- ¹⁵³ A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4072-4080.
- ¹⁵⁴ K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4915-4920.
- ¹⁵⁵ M. Brettreich, A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2731-2734.
- ¹⁵⁶ D. M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1472-1481.
- ¹⁵⁷ T. Hamano, K. Okuda, T. Mashino, M. Hirobe, K. Arakane, A. Ryu, S. Mashiko, T. Nagano, *Chem Commun.* **1997**, 21-22.
- ¹⁵⁸ T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, *Croatica Chem. Acta* **2001**, 74(4), 743-755.
- ¹⁵⁹ J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532-538.
- ¹⁶⁰ Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1377-1382.
- ¹⁶¹ M. Maggini, A. Karlsson, L. Pasimeni, G. Scorrano, M. Prato, L. Valli, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2985-2988.
- ¹⁶² P. Wang, B. Chen, R. M. Metzger, T. Da Ros, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7(12), 2397-2400.
- ¹⁶³ J. Catalán, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9249-9252.
- ¹⁶⁴ Y.-P. Sun, P. Wang, N. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6378-6381.

- ¹⁶⁵ B. Ma, C. E. Bunker, R. Guduru, X.-F. Zhang, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5626-5632.
- ¹⁶⁶ Y.-P. Sun, C. E. Bunker, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6770-6773.
- ¹⁶⁷ M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *41*(1), 60-68.
- ¹⁶⁸ H. Dumortier, S. Lacotte, G. Pastorin, R. Marega, W. Wu, D. Bonifazi, J.-P. Briand, M. Prato, S. Muller, A. Bianco, *Nano Lett.* **2006**, *6*(7), 1522-1528.
- ¹⁶⁹ P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214-2230.
- ¹⁷⁰ E. Del Canto, K. Flavin, M. Natali, T. Perova, S. Giordani, *Carbon* **2010**, *48*, 2815-2824.
- ¹⁷¹ B. Jing, D. Zhang, D. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8559-8563.
- ¹⁷² R. González, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2618-2620
- ¹⁷³ M. M. Martin, L. Lindqvist, *J. Luminescence* **1975**, *10*, 381-390.
- ¹⁷⁴ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290-3328.
- ¹⁷⁵ A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403-1419.
- ¹⁷⁶ H. Salmio, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 923-929.
- ¹⁷⁷ N. Gartmann, C. Schütze, H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 379-382.
- ¹⁷⁸ G. Winsberger, B. J. Scott, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1450-1454.
- ¹⁷⁹ A. A. García, S. Cherian, J. Park, D. Gust, F. Jahnke, R. Rosario, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6103-6107.
- ¹⁸⁰ R. Rosario, D. Gust, M. Hayes, F. Jahnke, J. Springer, A. A. García, *Langmuir* **2002**, *18*, 8062-8069.
- ¹⁸¹ M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096-1122.
- ¹⁸² T. Oost, M. Kalesse, *Tetrahedron* **1997**, *53*(25), 8421-8438.
- ¹⁸³ A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, *8*, 895-913.
- ¹⁸⁴ N. F. Steinmetz, V. Hong, E. D. Spoerke, P. Lu, K. Breitenkamp, M. G. Finn, M. Manchester, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17093-17095.
- ¹⁸⁵ B. D. Heuss, M. F. Mayer, S. Dennis, M. M. Hossein, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 301-304.
- ¹⁸⁶ M. Nambo, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2402-2405.

- ¹⁸⁷ I. Grynyuk, S. Grebinyk, S. Prylutska, A. Mykhailova, D. Franskevich, O. Matyshevska, Ch. Schütze, U. Ritter, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2013**, 44, 139-143.
- ¹⁸⁸ B. Windschiegl, *Dissertation*, Göttingen, **2008**.
- ¹⁸⁹ A. Konkin, U. Ritter, C. Schütze, unveröffentlichte Ergebnisse, TU Ilmenau, **2013**.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn apl. Prof. Dr. Uwe Ritter für die Bereitstellung des hochinteressanten Themas und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit. Durch viele interessante Diskussionen und das großzügige Gewähren von künstlerischem Freiraum hat er in beträchtlichem Umfang zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

An nächster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Scharff für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit danken, Teil dieser Arbeitsgruppe zu sein.

Bei Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert und Herrn Prof. Dr. Michael Köhler bedanke ich mich ganz herzlich für die Begutachtung der Arbeit.

Frau Dr. Uta Fernekorn möchte ich für die Messung der Fluoreszenzmikroskopaufnahmen und für die Geduld mit den teilweise nicht einfach zu messenden Membranproben danken.

Weiterer Dank gilt Herrn PD Dr. Dominik Brühwiler (Universität Zürich) für die tatkräftige Unterstützung bei der Messung der Festkörperfluoreszenzspektren.

Bei Herrn Dr. Alexander Konkin möchte ich mich für die ESR-Messungen und für die Hilfestellung bei meinen ersten Schritten in der Welt der ESR-Spektroskopie bedanken.

Frau Dr. Svetlana Prylutska und Herrn Prof. Dr. Yuriy Prylutskyi danke ich für die Durchführung der biologischen Untersuchungen der Fullerenderivate.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Katrin Risch, Susann Günther, Carmen Siegmund, Doreen Schneider, Sabine Heusing, Yvonne Raab, Maria Solbrig, Dr. Nikos Tsierkezos, Dr. Eric Täuscher, Shereen Haj Othman, Delf Conrad und Robert Fuge gilt mein besonderer Dank für ein angenehmes Arbeitsklima, tatkräftige Unterstützung und interessante wissenschaftliche und weniger wissenschaftliche Diskussionen.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Frau Carmen Siegmund für die Synthese zahlreicher Ausgangs- und Endprodukte, die freundschaftliche Beziehung, das immer angenehme Laborklima und vor allem dafür, dass sie es so lange mit mir ausgehalten hat.

Bei Frau Katrin Risch und Frau Susann Günther möchte ich mich noch einmal gesondert für die vielen und häufig auch sehr eiligen MS-, IR-, Raman- und UV/Vis-Messungen bedanken.

Herrn Dr. Eric Täuscher danke ich für die anregenden Diskussionen, die außerplanmäßigen Fluoreszenzmessungen und für die doch sehr kurzfristige Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit.

Besonders möchte ich mich auch bei Frau Brunhild Hicke für die tage- und vor allem nächte-lange Formatierung meiner Arbeit und die zahlreichen Hilfestellungen bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, vor allem meinen Eltern und Herrn Alexander Hicke, für die tatkräftige Unterstützung in dieser Zeit, ohne die die Arbeit nicht möglich ge-wesen wäre.

Publikationen

Zeitschriftenbeiträge:

- [1] N. Gartmann, C. Schütze, H. Ritter, D. Brühwiler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 379-382.
- [2] C. Schuetze, U. Ritter, P. Scharff, U. Fernekorn, S. Prylutska, A. Bychko, V. Rybalchenko, Yu. Prylutsky, *Mat. Sci. Eng. C* **2011**, *31*, 1148-1150.
- [3] S. V. Prylutska, A. P. Burlaka, P. P. Klymenko, I. I. Grynyuk, Yu. I. Prylutsky, C. Schütze, U. Ritter, *Cancer Nano* **2011**, *2*, 105-110.
- [4] Y. Rud, L. Buchatsky, Y. Prylutsky, O. Marchenko, A. Senenko, C. Schütze, U. Ritter, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2012**, *27*, 614-617.
- [5] N. V. Radchenko, Y. I. Prylutsky, L. M. Shapoval, V. F. Sagach, O. V. Dmitrenko, L. G. Stepanenko, L. S. Pobigailo, C. Schütze, U. Ritter, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2013**, *44*, 171-175.
- [6] V. V. Turov, A. P. Ugnivenko, T. V. Krupskaya, Y. I. Prylutsky, C. Schütze, U. Ritter, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2013**, *44*, 244-248.
- [7] D. O. Minchenko, S. V. Prylutska, M. Moenner, O. H. Minchenko, Y. I. Prylutsky, C. Schütze, U. Ritter, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2013**, *44*, 150-155.
- [8] I. Grynyuk, S. Grebinyk, S. Prylutska, A. Mykhailova, D. Franskevich, O. Matyshevskaya, C. Schütze, U. Ritter, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **2013**, *44*, 139-143.

Tagungspräsentationen:

- 6.-10. Sept. 2010 Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, Beregove, Krim, Ukraine; Vortrag „*Dye-functionalized Fullerenes for Applications in Nanobiotechnology*“
- 17.-22. Juni 2012 The Annual World Conference on Carbon, Carbon 2012, Krakau, Polen; Poster „*Dye-functionalized Fullerenes for Applications in Nanobiotechnology*“
- 18.-20. Sept. 2012 4. German-Ukrainian Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, Ilmenau, Deutschland; Vortrag „*Dye-functionalized Fullerenes for Applications in Nanobiotechnology*“

Lebenslauf

Name: Christina Bettina Schütze
Geboren: 27. Juli 1979 in Berlin
Eltern: Peter Schütze, Dipl.-Ingenieur, geboren am 13. März 1948
Gabriela Schütze, geb. Kloß, Lehrerin, geboren am 5. April 1951
Familienstand: ledig

Schulbildung

1986 - 1992 Bruno-H.-Bürgel-Grundschule, Berlin
1992 - 1999 Ulrich-von-Hutten-Gymnasium, Berlin

Studium

1999 - 2004 Chemiestudium an der Freien Universität Berlin
Mai - Nov. 2004 Diplomarbeit am Institut für organische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hans-Ulrich Reißig, Thema: „Studien zur Synthese des Pheromons Bombykol durch Suzuki-Kupplungen von Alkenylnonaflaten“

Bisherige Tätigkeiten

Aug. 2001, Mrz. 2002 Mitarbeit bei der Dow Deutschland GmbH & Co. OHG, Werk Stade, Bereich Chlorchemie/chlorierte Lösungsmittel
Jan. 2005 – Mrz. 2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Berke
Juni – Dez. 2007 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich in der Arbeitsgruppe von Dr. Dominik Brühwiler
Seit Sept. 2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemie und Biotechnik der TU Ilmenau in der Arbeitsgruppe von apl. Prof. Dr. Uwe Ritter

Ilmenau, den 26.2.2013